

Abbau von $(\text{PhP})_5$ mit Nucleophilen X^- :

**Bildungsgleichgewichte und Reaktionen
der Phenylphosphide $(\text{PhP})_n \text{X}^-$**

Karl-Heinz Zirzow

Abbau von $(\text{PhP})_5$ mit Nucleophilen X^- :

Bildungsgleichgewichte und Reaktionen der Phenylphosphide $(\text{PhP})_n \text{X}^-$

Dissertation der Fakultät für
Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von

Karl-Heinz Zirzow

aus Nürnberg

1987

1. Berichterstatter: Prof. Dr. A. Schmidpeter

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 12. 6. 1987

FÜR CHRISTA

Die Christa ist die Tochter des Herrn und der Frau

Die Christa ist die Tochter des Herrn und der Frau

Die Christa ist die Tochter des Herrn und der Frau

Die Christa ist die Tochter des Herrn und der Frau

Die Christa ist die Tochter des Herrn und der Frau

Die Christa ist die Tochter des Herrn und der Frau

Die Christa ist die Tochter des Herrn und der Frau

Die Christa ist die Tochter des Herrn und der Frau

Die Christa ist die Tochter des Herrn und der Frau

Die Christa ist die Tochter des Herrn und der Frau

Die Christa ist die Tochter des Herrn und der Frau

Die Christa ist die Tochter des Herrn und der Frau

Die Christa ist die Tochter des Herrn und der Frau

Die Christa ist die Tochter des Herrn und der Frau

Die Christa ist die Tochter des Herrn und der Frau

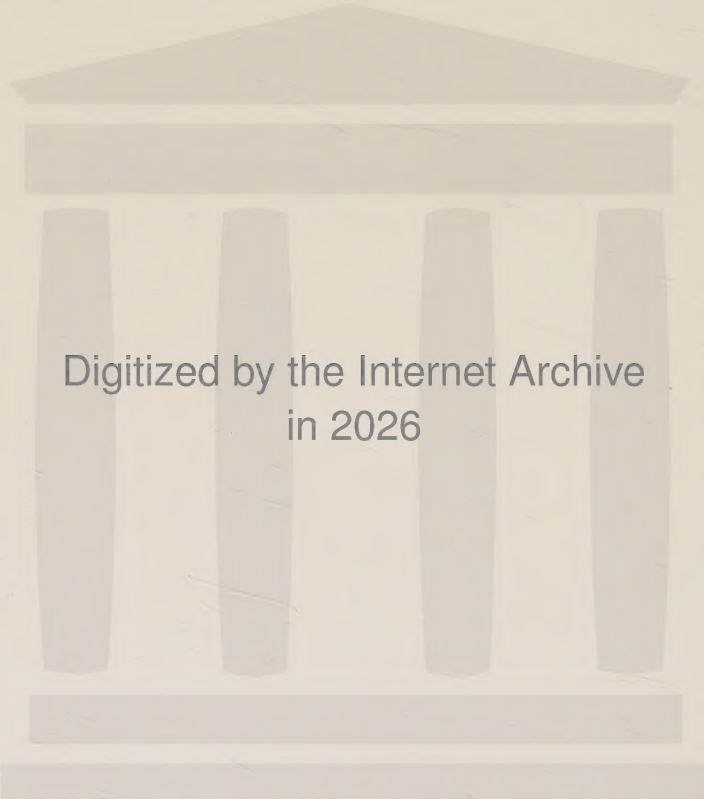
Die Christa ist die Tochter des Herrn und der Frau

Die Christa ist die Tochter des Herrn und der Frau

Die Christa ist die Tochter des Herrn und der Frau

Die Christa ist die Tochter des Herrn und der Frau

Die Christa ist die Tochter des Herrn und der Frau



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554824_0001

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1982 bis Dezember 1986 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München durchgeführt.

Herrn Professor Dr. Alfred Schmidpeter

möchte ich für sein stetes Interesse, die er meiner Arbeit entgegengebracht hat, für wertvolle Ratschläge und für die ständige Bereitschaft zur Diskussion danken.

Mein Dank gilt ferner Prof. Dr. G. Huttner, Dr. D. Weber und Dr. G. Müller für die Röntgenstrukturuntersuchungen und Dr. J. Kroner für die STO-3G-Rechnungen.

An dieser Stelle möchte ich mich auch bei meinen Kollegen im Arbeitskreis für die freundschaftliche Atmosphäre bedanken. Weiter möchte ich mich bei Christian Leyh, Martin Thiele, Petra Seiberlich, Norbert Fischer, Thomas (I) Kirschbaum und Thomas (II) Wagner für ihre engagierte Mitarbeit im Rahmen ihres Fortgeschrittenen-Praktikums bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Konstantin Karaghiosoff für den Beistand bei Spektroskopie- und Software-Problemen und Peter Mayer, ohne dessen Geschick bei Hardware-Problemen Vieles nicht möglich gewesen wäre.

Nicht zuletzt möchte ich meinen Dank Frau T. Jontczak und Frau E. Eichin für die Messung der zahlreichen NMR-Spektren, Frau L. Moser und Herrn K. Schönauer für die Verbrennungsanalysen und Frau Hanatschek für die IR-Messungen aussprechen.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung und Themenstellung.....	1
1.1. Historischer Abriß über die Entwicklung der Phosphane $(RP)_n$	1
1.2. Die Phosphinidene - Anfangsglieder der $(RP)_n$ -Reihe	2
1.3. Themenstellung	6
2. Bestandsaufnahme zum Thema Cyclophosphane..	9
2.1. Systematik und bekannte Vertreter	9
2.2. Darstellung von Cyclophosphanen $(RP)_n$	19
2.2.1. Alkylieren von weißem Phosphor.....	19
2.2.2. Reduktion eines Dihalogenphosphans oder eines Dithiophosphonsäureanhydrids.....	19
2.2.3. Disproportionierungen eines Phosphans oder eines Oligophosphans	21
2.2.4. Eliminierung aus einem Phosphan.....	22
2.2.5. Komproportionierung zweier Phosphane	23
2.2.6. Oxidation eines Phosphans oder Oligophosphans...	25
2.3. Strukturen und ^{31}P -NMR-Spektren	26
2.4. Ringgrößenumwandlung und Gleichgewichte.....	28
2.5. Reaktionen der Cyclophosphane mit $n > 2$	30
2.5.1. Oxidative Spaltung.....	30
2.5.2. Disproportionierende Spaltung	33
2.5.3. Reduktive Spaltung.....	34
2.5.4. Reaktionen mit Elektrophilen	34
2.5.5. Reaktion mit Nucleophilen	36
3. Umsetzung von $(PhP)_5$ mit Phosphanen	37
4. Zur Auswahl anionischer Nucleophile	44
5. $(PhP)_5$ -Abbau mit Carbanionen	47
6. Umsetzung von $(PhP)_5$ mit Cyanid	61
6.1. Darstellung des Phenylcyanphosphids <u>13</u>	61
6.2. Molekülstruktur von $[Ph_3P-N=PPh_3^+][PhPCN^-]$ (<u>13w</u>)	64
6.3. Reaktionen von Phenylcyanphosphid (<u>13z</u>): Darstellung von Alkyl(phenyl)cyanphosphanen und Alkyl(phenyl)-phosphanoxiden	71

7.	Umsetzungen von $(\text{PhP})_5$ im Anschluß an die Reaktion mit CN^-	77
7.1.	Umsetzung von $(\text{PhP})_5$ mit Halogenidionen ...	77
7.2.	Umsetzung von $(\text{PhP})_5$ mit ungesättigten heterosubstituierten Carbanionen	78
7.3.	Umsetzung von $(\text{PhP})_5$ mit Acetylidionen	79
8.	$(\text{PhP})_5$ -Abbau mit Alkalidialkylamiden und Kaliumalkoholaten	81
8.1.	Abbaugleichgewichte	81
8.2.	Alkylierung der Abbauprodukte aus der Umsetzung von $(\text{PhP})_5$ mit Alkalidialkylamiden..	87
8.3.	NMR-Spektren	88
9.	$(\text{PhP})_5$ -Abbau mit Phosphinit, Phosphonit und Phosphit	91
9.1.	Der Übergang vom Phosphid zu Nucleophilen des Typs $\text{R}^1\text{R}^2\text{POM}$	91
9.2.	Versuch der Umsetzung von $(\text{PhP})_5$ mit R_2PS^- und R_2PNR^+	96
9.3.	^{31}P -NMR-Spektren der Phosphorylphosphide.....	97
9.4.	Kristallstruktur von Natrium-diphenylphosphinylphenylphosphid $\text{PhP-PPh}_2(0)^- \text{Na}^+$ (<u>28x</u>).....	102
9.5.	Reaktionen der Phosphorylphosphide <u>28</u> , <u>29</u> und <u>31</u>	110
9.5.1.	Umsetzungen von <u>28</u> , <u>29</u> und <u>31</u> mit Chalkogenen	110
9.5.2.	Protonierung von <u>28</u> , <u>29</u> und <u>31</u>	113
9.5.3.	Umsetzung von <u>28</u> , <u>29</u> und <u>31</u> mit Alkylhalogenid	116
9.5.4.	Phosphinierung und Silylierung von <u>28x</u>	120
10.	$(\text{PhP})_5$ -Abbau mit dem Triphenylstannid-Anion	123
10.1.1.	Umsetzung von $(\text{PhP})_5$ mit Ph_3SnLi	123
10.1.2.	Umsetzung von $(\text{PhP})_5$ mit Ph_3SnNa	126
10.2.	^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Spektren	127

10.3.	Reaktionen von Lithiumphenyltriphenylstannylphosphid <u>45y</u>	137
10.3.1.	Umsetzung von <u>45y</u> mit Chalkogenen.....	137
10.3.1.1.	Darstellung von Dilithiumdiphenyltetra- und-tetraselenohypophosphonat <u>48</u> und <u>49</u>	137
10.3.1.2.	³¹ P-NMR- und ⁷⁷ Se-NMR-Spektren von <u>49</u>	139
10.3.2.	Protonierung von <u>45y</u>	144
10.3.3.	Umsetzung von <u>45y</u> mit Alkylhalogeniden: Darstellung der 1.2.-Dialkyl-1.2-diphenyldiphosphane <u>51b - g</u>	145
10.3.4.	Umsetzung von <u>45y</u> mit Säurechloriden	148
10.3.5.	Umsetzung von <u>45y</u> mit Amidchloriden	151
10.3.5.1.	Darstellung von Aminomethylidenphenylphosphanen	151
10.3.5.2.	Oxidation der Aminomethylidenphenylphosphane <u>53a</u> und <u>55</u>	154
10.3.6.	Umsetzung von <u>45y</u> mit α, α' -Dichloriden	157
10.3.6.1.	Darstellung von 1.2.3.4-Tetraphenyl-1.2.3.4-tetraphospholanen	157
10.3.6.2.	NMR-Spektren und Struktur der Tetraphospholane	163
10.3.6.3.	Zur Identität von <u>57x</u>	173
10.3.7.	Umsetzung von <u>45y</u> mit Alkinen	176
10.3.7.1.	Darstellung der 1.2.3-Triphenyl-1.2.3-triphospholene <u>58a - i</u>	176
10.3.7.2.	Diastereomerenbildung	180
10.3.7.3.	NMR-Daten der Triphospholene <u>58</u>	184
10.3.7.4.	Bildung von 1.2-Diphenyl-3.4-bis(diethylamino)-diphosphet-3-en <u>59</u> und dessen NMR-Spektren	191
10.3.7.5.	Zur Alternative Diphospheten - Diphosphabutadien und Diphospheten - Triphospholen	198
10.3.7.6.	Umsetzung von <u>59</u> mit Chalkogenen	202
10.3.7.7.	Kristallstruktur von 1.2-Diphenyl-3.4-bis(diethylamino)-1.2-diphosphet-3-en-disulfid <u>60</u> ...	208
10.3.8.	Umsetzung von <u>45y</u> mit Nitrilen und Isonitrilen.	215
10.3.9.	Umsetzung von <u>45y</u> mit 1.3-Dienen	217
11.	(PhP) ₅ -Abbau mit dem Triphenylsilylanion	
11.1	Umsetzung von (PhP) ₅ mit Ph ₃ SiLi und Ph ₃ SiNa ..	218
11.2.	³¹ P-, ¹³ C- und ²⁹ Si-NMR-Spektren	219

11.3.	Reaktionen des Triphenylsilylphenylphosphids <u>67</u>	224
11.3.1.	Umsetzung von <u>67y</u> mit Chalkogenen	224
11.3.2.	Protonierung von <u>67y</u>	225
11.3.3.	Alkylierung von <u>67y</u>	225
11.3.4.	Umsetzung von <u>67y</u> mit Säurechloriden	228
11.3.5.	Umsetzung von <u>67y</u> mit 1,1'-Dichloriden	228
11.3.6.	Umsetzung von <u>67y</u> mit Carbonylverbindungen ...	229
11.3.7.	Umsetzung von <u>67y</u> mit Alkinen	232
12.	(PhP) ₅ -Abbau mit dem Tri ^t butylsilyl-Anion	233
12.1.	Abbaugleichgewichte	233
12.2.	NMR-Spektren	234
12.3.	Reaktionen der Abbauprodukte von (PhP) ₅ mit ^t Bu ₃ SiNa	
12.3.1.	Umsetzung mit Chalkogenen	237
12.3.2.	Protonierung	237
12.3.3.	Alkylierung	238
12.3.4.	Umsetzung mit Methylenchlorid und Diphenylacetylen	239
12.4.	Reaktivitätsunterschiede zwischen <u>45</u> , <u>67</u> und <u>70</u> ..	240
13.	Abstufung der verwendeten Nucleophile, ihre relative Basizität gegenüber PhP ...	242
14.	P ₄ S ₃ -Abbau mit Nucleophilen	245
14.1.	Überblick über bekannte Reaktionen	245
14.2.	P ₄ S ₃ -Abbau mit Nucleophilen X ⁻ : Darstellung von Phosphiden des Typs X ₂ P ⁻	247
14.3.	³¹ P-NMR-Spektren	252
14.4.	Umsetzung von <u>83</u> mit Elektrophilen	256
15.	Experimenteller Teil	258
15.1.	Allgemeines	258
15.2.	Ausgangsverbindungen	260
15.3.	Darstellung der Nucleophile	268
15.4.	Beschreibung der Versuche 1 - 149	281

	Seite
16.	Zusammenfassung 382
16.1.	Bildungsgleichgewichte von $(\text{PhP})_n\text{X}^-$ 382
16.2.	Reaktionen der Phenylphosphide $(\text{PhP})_n\text{X}^-$ 388
16.3.	Abbau von P_4S_3 mit Nucleophilen 393
17.	Liste der Verbindungen 395
18.	Literaturverzeichnis 400

Folgende Abkürzungen wurden verwendet:

Me	CH_3	THF	Tetrahydrofuran
Et	C_2H_5	HMPT	Hexamethylphosphor-
Pr	C_3H_7		trisamid $(\text{NMe}_2)_3\text{PO}$
^1Pr	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	NMP	N-Methylpyrrolidon
Bu	C_4H_9	DMSO	Dimethylsulfoxid
^tBu	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	Diglyme	Diethylenglykoldime-
^sBu	$(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{CH}$		thylether
Ptl	C_5H_{11}		$(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$
^1Ptl	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}$	TMEDA	Tetramethylethylen-di-
Hex	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5$		amin $(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2$
^cHex	C_6H_{11}	Py	Pyridin
Hpt	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6$	PNP^+	$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}^+$
Okt	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7$		
Bzl	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	i	iso
Ph	C_6H_5	t	tertiär
Mes	$2.4.6(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_2$	c	cyclo
Ttb	$2.4.6(^t\text{Bu})\text{C}_6\text{H}_2$	o	ortho
Morph	$\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{N}$	m	meta
Tmp	$2.2.6.6(\text{CH}_3)_4\text{C}_5\text{H}_6\text{N}$	p	para
		i	ipso

1. EINLEITUNG UND THEMENSTELLUNG

1.1. Vom "Phosphobenzol" zu Diphosphenen - ein historischer Abriß über die Entwicklung der Phosphane (RP)_n

Bei der Umsetzung von Phenylphosphan mit Phenyldichlorphosphan erhielten KÖHLER und MICHAELIS im Jahre 1877 ein Kondensationsprodukt der Zusammensetzung (PhP)_n, das sie dimer (n = 2) als PhP=PPh beschrieben und in Analogie zum Azobenzol "Phosphobenzol" nannten [1].

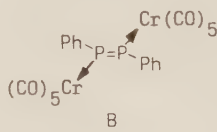
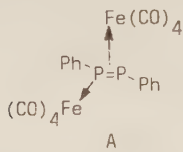


79 Jahre blieb diese Behauptung bestehen. KUCHEN und BUCHWALD beschrieben die Substanz 1956 als Tetraphenylcyclotetraphosphan (n = 4) [2,3]. Wegen der stets vorhandenen Verunreinigung mit PhPH₂ wurde bei der Molmassenbestimmung immer nur n < 5 gefunden [4]. Erst die Röntgenstrukturuntersuchung am Einkristall und die ³¹P-NMR-Spektroskopie brachten Klarheit in die teilweise widersprüchlichen Ergebnisse. MAIER und DALY konnten 1964 zeigen, daß das Produkt als Pentameres (n = 5) vorliegt [5,6]. Als Nebenprodukte wurden noch das Hexamere (n = 6) [4,7,8] und das Tetramere (n = 4) [9] identifiziert (vgl. 2.3.). Das Trimere (n = 3) entsteht im Unterschied zu den Vertretern mit n = 4, 5, 6 nicht direkt durch Kondensation. BAUDLER erzeugte es vielmehr aus dem acyclischen Triphosphid durch Oxidation mit Iod [10].



Das Cyclotriphosphan ist allerdings nur bei tiefer Temperatur stabil und lagert in das Pentamere um [10,11]. Zu den Phenylcyclophosphanen gesellten sich im Laufe der Jahre viele anders substituierte Cyclophosphane (RP)_n (vgl. Abschnitt 2.1.).

Vertreter mit $n = 2$ kamen jedoch erst in jüngster Zeit hinzu. Das Diphenyldiphosphen ist auch heute noch unbekannt. Es ist bislang nur in Form eines side-on/end-on- oder eines end-on/end-on-Komplexes stabilisiert [12,13], wobei die P-P-Bindungslänge in B mit 202,1 pm (im Vergleich zu 213,2 pm in A) der einer P=P-Bindung entspricht.

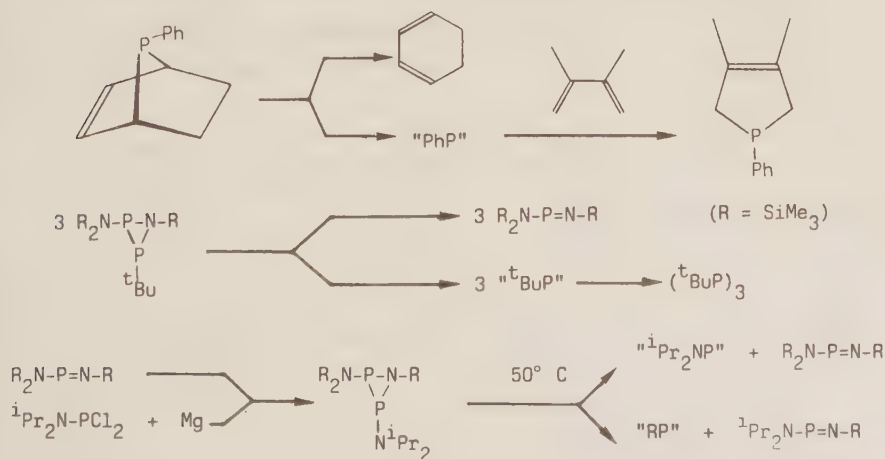


1981, also knapp hundert Jahre nach dem vermeintlichen "Phosphenbenzol" $(\text{PhP})_2$ konnte YOSHIFUJI ein substituiertes Diphenyldiphosphen, das Bis(2,4,6-tri^tbutylphenyl)diphosphen isolieren [14]. Mittlerweile ist die Zahl der Diphosphene rasch gestiegen [15]. Allen gemeinsam ist mindestens ein sterisch anspruchsvoller Rest (vgl. Tab. 1), der sie gegen die Umwandlung in ein höheres Oligomeres stabilisiert.

1.2. Die Phosphinidene - Anfangsglieder der $(\text{RP})_n$ -Reihe

Die "Existenz von niedrigmolekularem Phenylphosphor" postulierten FLUCK und ISSLEIB 1966 [16]. Sie ordneten mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie ein Signal in einer $(\text{PhP})_n$ -Schmelze dem Phenylphosphiniden PhP ($n = 1$) (und ein weiteres Signal dem Diphosphen $\text{PhP}=\text{PPh}$) zu. Doch BAUDLER fand zehn Jahre später durch ^{31}P -NMR-spektroskopischen Vergleich, daß es sich dabei lediglich um das Tetramere (bzw. beim vermeintlichen Diphosphen um das Hexamere) handelte [9]. So kann auf die Existenz eines Phos-

phinidens PhP als kurzlebiges, hochreaktives Teilchen (ähnlich dem isoelektronischen Nitren RN, Carben R_2C , Silylen R_2Si [17,18], Germylen R_2Ge [17] und dem Schwefelatomb S) lediglich aus Abfangreaktionen geschlossen werden. U.SCHMIDT [19,20] und die Arbeitsgruppe um MATHEY [21,22] erhitzten das $(PhP)_5$ oder reduzierten (oxidierten) Phenylchlorphosphan (Phenylphosphan) in Gegenwart von Sulfanen, Disulfanen, Diphosphanen, Diarsanen, Alkinen, 1.3-Dienen, Biphenylen oder 1.2-Diketonen. Sie fanden dabei immer Produkte, in denen eine PhP-Einheit in die S-S-, P-P- und As-As-Bindung eingelagert oder an die ungesättigten Moleküle addiert war (Abb. 1). Mit Sicherheit läßt sich das Phosphiniden aber nur bei der Thermolyse von $(PhP)_5$ durch Pyrolyse-Massenspektrometrie nachweisen [27]. Dessenungeachtet tauchen immer wieder Reaktionen auf, bei denen durch Thermolyse einer Verbindung, die eine RP-Einheit beinhaltet, oder durch Reduktion eines Dihalogensphosphans "in situ" ein Phosphiniden postuliert wird [14,28-30]. (Vgl.dazu 2.2.)



Durch einen raumerfüllenden Rest läßt sich offenbar ein Phosphiniden nicht mehr ausreichend kinetisch stabilisieren. Jedenfalls hat sich bislang kein Phosphiniden als existenzfähig erwiesen. Das Phenylphosphiniden muß demnach an das unterste Ende einer Stabilitätsabstufung innerhalb der homologen Reihe $(\text{PhP})_n$ mit $n = 5 > 4 \geq 6 > 3 > 2 > 1$ gesetzt werden

Im Komplex kann allerdings formal ein Phosphiniden stabilisiert werden. Dabei wird das PhP-Fragment aus einer am Metall gebundenen Phosphaneinheit direkt im Komplex erzeugt. So erhält HUTTNER bei der Thermolyse von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnPPh}]_3$ das $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{PPh}$ mit trigonal planar koordiniertem Phosphor [31]. Die reduktive Dehalogenierung von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{PPhCl}_2$ und von $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{PRCl}_2$ ($\text{R} = \text{}^t\text{Bu}, \text{Menthyl}$) stellt einen weiteren Zugang zu Phosphiniden-Komplexen der Art $[\text{L}_m\text{M}]_2\text{PR}$ dar [32,33].

1.3. Themenstellung

Wie vorstehend besprochen, können Cyclophosphane grundsätzlich als Quelle für Phosphinidene (oder dessen Di- und Trimeres) dienen. Ihre Nutzung wird allerdings durch die nötigen drastischen Bedingungen eingeschränkt. Andere Reaktionen der Cyclophosphane liefern wohl auch RP-Einheiten, jedoch mit veränderter Oxidationsstufe (vgl. 2.5.). Insgesamt lassen sich die Reaktionen der Cyclophosphane einteilen in

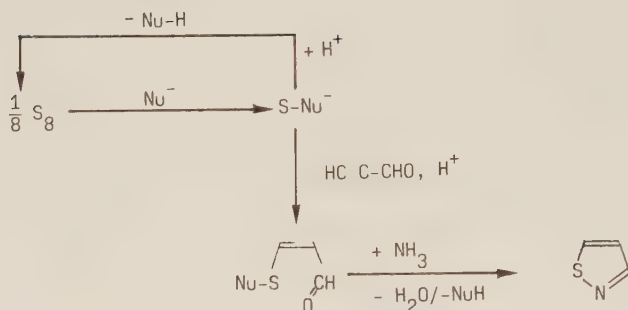
- Oxidative Spaltung
- Disproportionierende Spaltung
- Reduktive Spaltung
- Reaktionen mit Elektrophilen
- Reaktionen mit Nucleophilen

Von diesen beläßt nur die Reaktion mit Elektrophilen zum Teil den Cyclophosphanring intakt. Die Reaktion mit Nucleophilen schien uns dagegen die Chance zu bieten, ein Cyclophosphan schonend in Fragmente oder Einzelglieder abzubauen und diese dann für Folgereaktionen anzubieten. Beispiele für diesen Reaktionstyp



gibt es bislang nur wenige. Das passendste stammt von BURG und MAHLER (vgl. 2.5.5.) aus dem Jahre 1961, die $(\text{CF}_3\text{P})_4$ mit tertiären Phosphanen und Aminen umsetzten [34]. Dieses Beispiel ist aber auf den speziellen Fall beschränkt geblieben. ISSLEIB fand, daß $(\text{PhP})_5$ mit Ph_2P^- und Ph^- (über mehrere Stufen) letztlich zum PhP-PPh_2^- bzw. zum PhP-Ph^- abgebaut wird [35,36]. Beide

Reaktionen erinnern stark an den nucleophilen Schwefelabbau, der von M.SCHMIDT und später von SCHUMANN untersucht wurde. Cyclophosphan und Schwefelring, Oligomere der isoelektronischen Teilchen RP und S , sollten sich tatsächlich in ihrem Verhalten gegenüber Nucleophilen vergleichen lassen. In der seit langem bekannten Reaktion zwischen Schwefel und Cyanid oder Sulfit wird der S_8 -Ring über Stufen bis zum Thiocyanat SCN^- bzw. bis zum Thiosulfat $S_2O_3^{--}$ abgebaut [37,38]. Ziel dieser Arbeit war es nun, Nucleophile zu finden, die ein Cyclophosphan in obigem Sinne abzubauen vermögen, und Einblick in diesen Abbau zu gewinnen. Die Reaktion führt zu einem zweifachkoordinierten Phosphor (wenn man von der Koordination eines eventuellen Gegenions absieht), der eine negative Formalladung trägt (soweit nicht eine Rückbindung zum Nucleophil anzunehmen ist). Darüberhinaus sollte versucht werden, die so aus ihrem Verband herausgelöste RP -Einheit wieder in Produkte einzubringen, ohne daß durch die triviale Umkehrung der Bildungsreaktion wieder das Oligomer entsteht. Daß dies grundsätzlich möglich sein sollte, zeigt ein Seitenblick zur Schwefelchemie. Beim Ansäuern von Thiosulfat bildet sich zum einen Schwefel zurück. Bei der Isothiazolbildung aus cis-3-Isothiocyanato- oder Natrium-cis-3-Thiosulfato-acroleinen [39,40] wird jedoch ein aus dem Schwefelabbau durch ein Nucleophil (CN^- oder SO_3^{--}) stammendes Schwefelatom in eine neue Verbindung übergeführt.



Als Modell-Cyclophosphan wurde das problemlos zugängliche Pentaphenylcyclopentaphosphan gewählt, das in seiner Elektrophilie zwischen Vertretern mit elektronenanziehenden Resten (wie $(\text{CF}_3\text{P})_n$) und mit elektronenliefernden Resten (wie das $(\text{EtP})_5$ oder das $(^t\text{BuP})_4$) stehen sollte.

2. BESTANDSAUFNAHME ZUM THEMA
CYCLOPHOSPHANE

2.1. Systematik und bekannte Vertreter

Die Cyclophosphane $(RP)_n$ stehen im Gesamtfeld der Verbindungen R_mP_n mit $m = n$ zwischen acyclischen Phosphanen $R_{n+2}P_n$ (mit $m > n$) und polycyclischen Phosphanen $R_{n-x}P_n$ ($x = 2$ bis 22 für R_4P_{26} [41]). Bei den organosubstituierten Phosphanen stellen die Cyclophosphane R_nP_n neben den offenkettigen Phosphanen die meisten Vertreter.

Veröffentlichungen über Alkylcyclophosphane $(RP)_n$ (mit $n > 2$) erschienen seit dem Auffinden des $(CF_3P)_4$ durch BURG und MAHLER 1957 [42] in rascher Folge. Der Bogen spannt sich dabei von dem durch KULAKOVA 1959 beschriebenen $(CH_3P)_5$ bis zum $(C_5Me_5P)_4$ von JUTZI aus dem Jahre 1985 [43,44]. Die bisher bekannten Vertreter sind in Tab. 1 aufgelistet.

Gemischtsubstituierte Cyclophosphane wie die Dreiringe RPh_2P_3 ($R = {}^1Pr, {}^sBu$) von BAUDLER [11,45] oder die Drei- und Vierringe $R_2^1R_2^2P_4$ ($R^1 = {}^tBu, P(SiMe_3)_2$; $R^2 = SiMe_3$), $R_3^1R^2P_4$ ($R^1 = {}^tBu, SiMe_3$; $R^2 = {}^tBu, SiMe_3, CH_3$) sowie $R_2^1R^2P_3$ ($R^1 = {}^tBu, SiMe_3$; $R^2 = SiMe_3$) von FRITZ [46,47,48] und unsymmetrisch substituierte Diphosphene $R^1-P=P-R^2$ [15] wurden dabei jedoch nicht berücksichtigt. Hinsichtlich der Darstellung und der Reaktionen (durch die unterschiedliche Substitution bedingt) können diese nur unter Vorbehalt als "oligomere Phosphinidene" betrachtet werden.

Tab. 1: Bekannte Vertreter der homologen Reihe (RP)_n

A : R = unsubstituierte Alkylreste

R	n	$\delta^{31}\text{P}$	J _{pp} (Hz)	LM	Schmp. (°C) Sdp. (°C/Torr)	Darst.meth. [Lit.]
H	2 - 9				Gemisch von n = 3 - 10 n = 2 [167]	Hydrolyse von Ca ₃ P ₂ (mit MS nachgewiesen) [45, 172]
CH ₃	6					2.2.2. [64]
	5 A, BC] ₂	A -16,9 [135] B -16,3 C -14,6 -16,4 [61] -17,3 [51] -18,8 [51] -21,0 [80]	AB -248,6 AC 23,3 BB' - 3,6 BC' - 8,1 BC -236,4 CC' -310,3	CS ₂ C ₆ H ₆ C ₆ D ₆ o.LM CS ₂	110/1 123/2 135-136/3	2.2.2. [51, 80, 126, 129] 2.2.3 [43, 71] 2.2.4 [87]

R	n	$\delta^{31}\text{P}$	J_{pp} (Hz)	LM	Schmp. (° C) Sdp. (° C/Torr)	Darst.meth. [Lit.]
C_2H_5	5	16 [51] 17 [80]		CS_2 o.LM	124/0,05	2.2.1. [50,51] 2.2.2. [61,80,126,129] 2.2.5. [131] 2.2.6. [74]
	4	- 68,7		o.LM	124/0,05 168/15 190-200/12	2.2.2. [129] 2.2.3. [69] 2.2.5. [91,131] 2.2.6. [74,95]
	3 A_2B	A -157,3 B -145,0	-178,5			2.2.6. [74] Thermolyse von (EtP) ₅ [45]
C_3H_7	5	13,1 [51] 11,6 [51] 13 [80]		o.LM C_6D_6 CS_2	142/0,03	2.2.1. [50,51] 2.2.5. [80]
	4	e			120/1 110/0,04	2.2.4. [81]

R	n	$\delta^{31}\text{P}$	J_{pp} (Hz)	LM	Schmp. ($^{\circ}\text{C}$) Sdp. ($^{\circ}\text{C}/\text{Torr}$)	Darst.meth. [Lit]
$^1\text{C}_3\text{H}_7$	5	13,5 [51]		C_6D_6		Thermolyse von (^1PrP) ₄ [51]
	4	-61,8 [51] -62,4 [139] -66 [80] -62,2 [51]		C_6D_6 C_6D_6 CS_2 o.LM	23 110/0,04 95/0,05	2.2.1. [50,51] 2.2.2. [80,142]
	5	13,4 [139] 14 [80]		C_6H_6 o.LM	136/0,007 170/0,02	2.2.1. [50,51,52] 2.2.5 [80]
	5	13 [80]		CS_2	140/0,1	2.2.2. [51,80,142] 2.2.5. [80]
$^2\text{C}_4\text{H}_9$	4	-65,5 ^a [51]		o.LM		2.2.2. 51 2.2.4. 82
	3					2.2.2. [45,142]
	4	-57,3 [51] -57,4 [68]		C_6D_6	167-169	2.2.2. [50,51,68,144] 2.2.3. [68]
$^3\text{C}_4\text{H}_9$	3 A ₂ ^B	A -71,9 B -108,1	-201,1		41 77-81/0,2	2.2.2. [45,62,145] [146] 2.2.4. [30,85]

R	n	δ ^{31}P	J_{PP} (Hz)	LM	Schmp. (° C) Sdp. (° C/Torr)	Darst.meth. [Lit]
C_5H_{11}	4					2.2.2./2.2.6. [81] 2.2.4. [81,82]
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}$	4	-70 [80]		CS_2	91-92	2.2.2. [80] 2.2.4. [59,80,81,82]
C_6H_{11}	5	7,2		THF	165	2.2.2./2.2.6 [96]
	4	-68,3 [139] -70,0 [80] -68,9 [51]		C_6D_6 CS_2 C_6D_6	222-224	2.2.2. [51,96] 2.2.3. [66,69,74,80] 2.2.4. [80,82] 2.2.5. [80,148] 2.2.6. [94]
	3 A ₂ B	A -141,7		THF		2.2.2. [45] 2.2.6. [96]
C_8H_{17}	4 ^e	13 [80]		CS_2	230/0,1	2.2.2./2.2.5. [80]
Menthyl	4	- 72,2		C_6H_6		2.2.3. [73]
	4	- 41,5				2.2.5. [44]
$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$	3 A ₂ B	A - 89,3 B -125,3	213,0			2.2.5. [44]
	2	504,0				2.2.5. [44]

B : R = substituierte Alkylreste

R	n	$\delta^{31}\text{P}$	J_{pp} (Hz)	LM	Schmp. (°C) Sdp. (°C/Torr)	Darst.meth. [Lit]
$\text{NC-CH}_2\text{CH}_2$	5	2 [80]		CS_2	87-89	2.2.5. [80]
$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{CH}$	4	- 17 [80] - 90,2 [169]			157-160	aus dem Dimeren durch Erhitzen 2.2.2. [169]
	3 A_2B	A - 127,4 B - 151,3	204,3			2.2.2. [169]
$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{C}$	2	517				2.2.5. [89]
	2	599,6		THF	235-236	2.2.2. [53,54,138]
	5 $\text{A}[\text{BC}]_2$	A - 7,5,137 B - 10,0 C 1,1	AB -214,5 AC 36,9 BB' 0,8 BC' - 5,3 BC -223,3 CC' -343,2		-33 190/760	2.2.2. [79] 2.2.3. [43,64,70,71] 2.2.4. [79]
CF_3		2,2 [136]				
	4	- 74,3 - 74,8 [136]			66 135/760	2.2.1. [49] 2.2.2. [42,79] 2.2.3. [64,70,72] 2.2.4. [42,79]

R	n	$\delta^{31}\text{P}$	J_{PP} (Hz)	LM	Schmp. (° C) Sdp. (° C/Torr)	Darst.meth. [Lit]
C_2F_5	4	- 71,9 - 72,9 [51]			80/22	2.2.2. [51, 133, 136] [141]
	3	-145,1 ^b [51]	168 ± 10		23 73/51	2.2.2. [51, 133, 141]
C_3F_7	4	- 62,6 [51]		C_6D_6	118/6	2.2.2. [51, 136, 141]
	3	-130 ^b [143] -141,4			20 180/30	2.2.2. [143]
$[(\text{CF}_3)_2(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_n\text{C}$	3 A ₂ B	A - 70,5 B - 93,0	185			2.2.4. [77] im Gemisch mit n = 2
	2	539,8				2.2.4. [77]

C : R = Vinylreste

$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}$	5	- 2,5			92	2.2.2. [140]
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}$	4	- 52,6			75	2.2.2. [140]
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}$	6	17,6			145	2.2.2. [140]
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)$	4					2.2.2. [82]

D : R = Arylreste

R	n	δ^{31P}	J_{PP} (Hz)	LM	Schmp. (° C) Sdp. (° C/Torr)	Darst.meth. [Lit]
C_6H_5	6	- 22,5 - 22,0 [51] - 21,8		CS_2 THF C_6H_6	190	2.2.5. [4]
	5	- 4,6 [51] - 4,7 [139] - 9 [80]		THF CS_2	150	2.2.2. [16,55,56,57,60] [61,63,76,80] [126,149] 2.2.3. [64.65,67,25] [72-76] 2.2.4. [2,78,83,84,86] 2.2.5. [1,80] 2.2.6. [91,93,97]
	4	- 49,0 [9]		THF		2.2.4. [9] 2.2.5. [11,45,88]
	3 A_2B	A -131,7 B -147,2	-186,9		bei RT instabil	2.2.5. [11,45,91] 2.2.6. [10]
$2-CH_3-C_6H_4$	5				290	2.2.2./2.2.5. [59]
	4				198	2.2.5. [59]
$2,4,6(CH_3)_3C_6H_2$	3			$COCl_3$		2.2.2. [153]

R	n	$\delta^{31}\text{P}$	J_{PP} (Hz)	LM	Schmp. (° C) Sdp. (° C/Torr)	Darst.meth. [Lit]
$2,4,6(^1\text{C}_3)_7\text{C}_6\text{H}_2$	3			CDCl_3		2.2.2. [153]
$2(^t\text{C}_4)_9 4,5,6(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}$	2	509,8		CDCl_3		2.2.2. [153]
$2,4,6(^t\text{C}_4)_9 3,6'\text{H}_2$	2	$494,0^c$ [153] 368^d [154]		THF		2.2.2. [14, 138, 152, 153] 2.2.5. [168]
$4\text{-F-C}_6\text{H}_4$	5	- 9			167	2.2.2. [39, 73]
$4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$	6				194-198	2.2.5. [59]
	5	- 3			187-190	2.2.5. [59, 73]
	4				161-165	2.2.5. [59]
$4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$	5	- 11,8			188-192	2.2.2. [55, 63, 73]
$4\text{-C}_2\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_4$	5	- 12,0			188	2.2.2. [55, 63]
C_6F_5	5				156-161	2.2.2. [151]
	4	- 67,0			151	2.2.5. [150]
β -Naphthyl	5	- 3,3				2.2.2. [55]

E : R = Silyl- und Aminoester

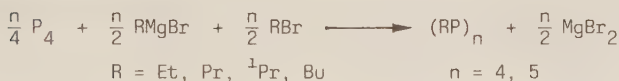
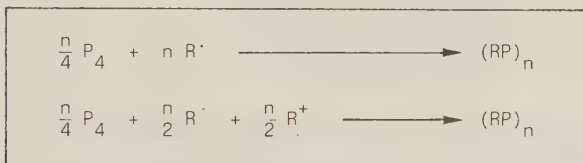
R	n	$\delta^{31}\text{P}$	J_{pp} (Hz)	LM	Schmp. (°C) Sdp. (°C/Torr)	Darst.meth. [Lit.]
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	4	-178		C_6H_6		2.2.6. [92]
$(^1\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}$	4	18,7			197 - 198	2.2.4. [30] 2.2.2. [280]
2,2,4,4,4-(CH_3) $_5\text{C}_6\text{H}_6\text{N}$	2	471				2.2.2. [15,156]
$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}](^1\text{C}_4\text{H}_9)\text{N}$	2	499				2.2.2. [155]
$[(^1\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Si}]_2\text{N}$	4	63,8			230	durch Dimerisierung von n = 2 [90]
	2	572				2.2.5. [90]
$[(^1\text{C}_4\text{H}_9)(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{N}$	2	561				2.2.2. [155]

- a) komplexes Spektrum wegen Überlagerung von vier möglichen Diastereomeren
b) durch Überlagerung stark verbreitertes Signal
c/d) E/Z-Isomeres
e) hinsichtlich des $\delta^{31}\text{P}$ -Wertes ist ein n = 5 wahrscheinlich [51]

2.2. Darstellung von Cyclophosphanen (RP)_n

2.2.1. Alkylieren von weißem Phosphor

Einige Synthesen gehen von elementarem (weißen) Phosphor aus [49 - 52].

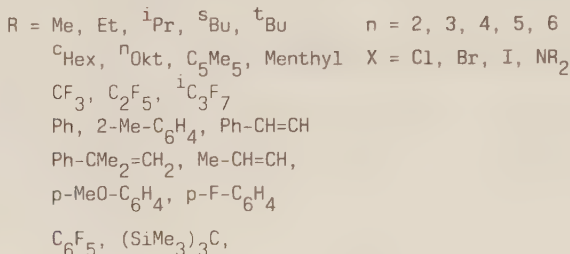


2.2.2. Reduktion eines Dihalogenphosphans oder eines Dithio- phosphonsäureanhydrids

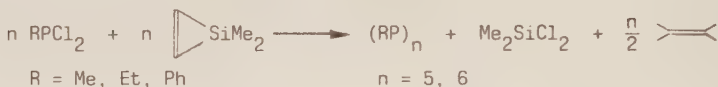
Die Reduktion von Organodihalogенphosphanen ist der heute am meisten benutzte Syntheseweg. Als Reduktionsmittel E werden

- Hydride (LiH, LiAlH₄)
- Metalle (Li, Na, Mg, Zn, Sb, Hg)
- Natrium-naphthalid [53], ^tBuLi [54]
- Phosphane (PBU₃, P^tBu₃) [55,56]
- Stannetidine [57]
- die Kathode [58]

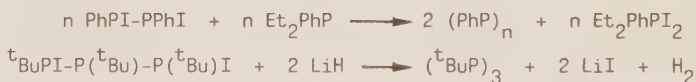
verwendet. Ein Überschuß an Metall bewirkt eine weitergehende Reduktion unter Spaltung der P-P-Bindung [59,60].



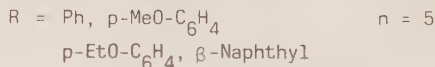
Auch ein Siliren kann als Reduktionsmittel dienen [61].



Die Reduktion kann ebenso von einem Di- oder Triphosphan ausgehen [59,62].

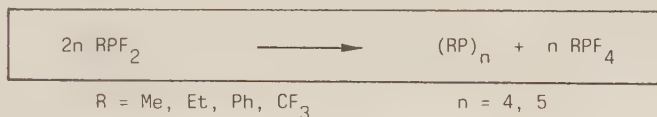


Perthiophosphonsäureanhydride können mit tertiären Phosphanen zu Cyclophosphan entschwefelt werden [16,55,63].

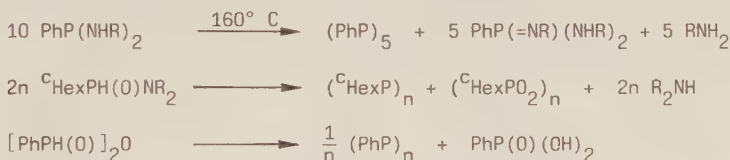


2.2.3. Disproportionierungen eines Phosphans und eines Oligophosphans

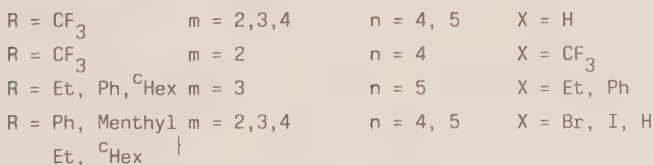
Die Disproportionierung von Fluorphosphanen kann als Selbstreduktion ebenfalls in diesen Zusammenhang gestellt werden [43,59,64].



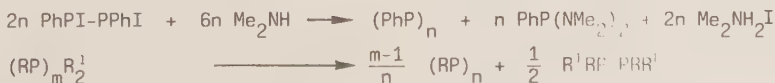
Weitere Beispiele für eine Disproportionierung liefert die Thermolyse von Di(sekundär-amino)phosphan [65], Phosphonigsäureamid [66] und des Phenylphosphonigsäureanhydrids [25].



Auch die Kondensation von Oligophosphanen unter Eliminierung von Phosphanen, Diphosphanen oder Halogenphosphanen läßt sich als eine Disproportionierung verstehen [42,67 - 76].

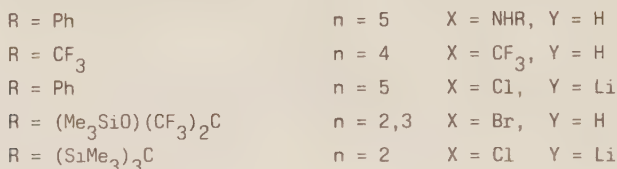


Weitere Beispiele sind [68,69,76]

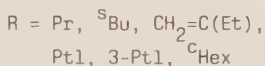


2.2.4. Eliminierung aus einem Phosphan

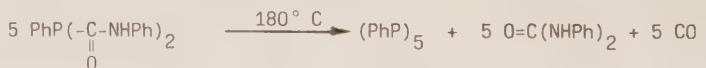
Den Disproportionierungen schließen sich Reaktionen von Phosphanen an, die durch formale Eliminierung eines Phosphinidens und Oligomerisierung Cyclophosphane bilden [42,77-79].



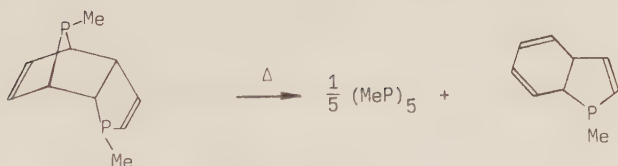
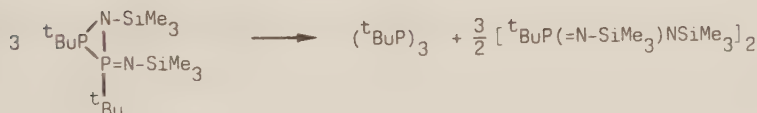
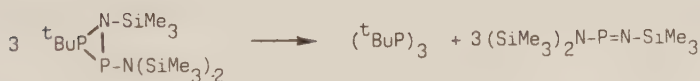
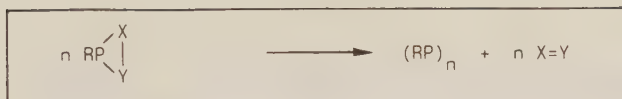
Mit geringen Ausbeuten verläuft die Cyclophosphandarstellung aus Monophosphanoxiden [59,80,81,82].



Weitere Beispiele dafür sind [83,84]:

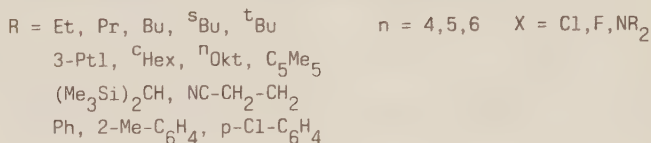
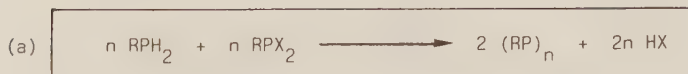


Zu den Eliminierungen zählen auch die [2+1]- und [4+1]- Cycloversionen cyclischer Phosphane. Sie werden allerdings nicht eigentlich als Cyclophosphansynthesen verwendet [30,85,86,87].

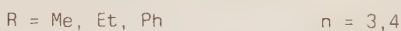
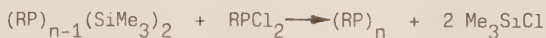


2.2.5. Komproportionierung zweier Phosphane

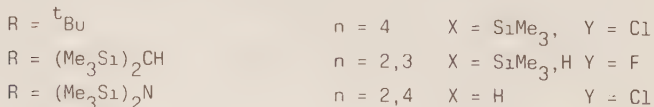
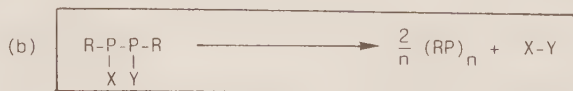
Cyclophosphane können durch Kondensation eines elektronegativ und eines elektropositiv substituierten Phosphoratoms entstehen. Bei diesen Komproportionierungen können die Phosphoratome (a) getrennt in zwei Verbindungen vorliegen oder (b) bereits in einem Molekül aneinandergebunden sein, wobei sie unter Austritt eines Teilchens zu Cyclophosphan kondensieren.



Nach dieser Methode wurde das erste Cyclophosphan von KÖHLER und MICHAELIS aus PhPH_2 und PhPCl_2 dargestellt [1]. Sie wird aber wegen der Flüchtigkeit der toxischen Phosphane nur noch bei der Synthese des Hexaphenylcyclohexaphosphans verwendet [4]. Statt eines Phosphans sind auch Phosphide RPHM , $(\text{RP})_2\text{M}_2$ oder Silylphosphane einsetzbar [9,11,45,88]. Auf diesem Wege sind bei unterschiedlichen Resten R^1 und R^2 aus R^1PH_2 , $(\text{R}^1\text{P})_2\text{M}_2$, $(\text{R}^1\text{P})_n(\text{SiMe}_3)_2$ und R^2PX_2 gemischt substituierte Cyclophosphane erhältlich.

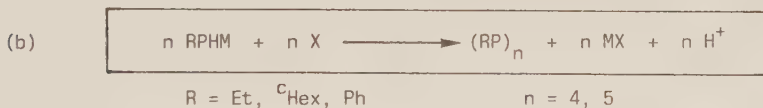
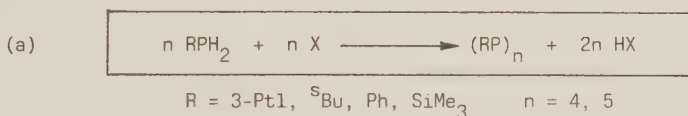


Der Syntheseweg (b) wird gerne bei der Darstellung von Diphosphenen beschritten. [74,89,90].

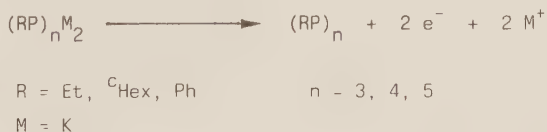


2.2.6. Oxidation eines Phosphans oder Oligophosphans

Die Oxidation von (a) Phosphanen RPH_2 und (b) Phosphiden ist im Gegensatz zur Reduktion ein noch wenig beschrittener Weg. Als Oxidationsmittel werden Halogene (Br_2, I_2), Diorganoquecksilber R_2Hg [91,92], Chloramine R_2NCl [93], H_2O_2 , Dihalogenalkane (CH_2Cl_2 , $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$) [94,95,96] sowie NN' -Carbonyldiimidazol [97] verwendet.



Auch längerkettige Diphosphide $(\text{RP})_n\text{M}_2$ werden direkt zum Cyclophosphan oxidiert [10,74,96].



2.3. Strukturen und ^{31}P -NMR-Spektren

Die sich oft widersprechenden Angaben über die Ringgröße von Cyclophosphanen $(\text{RP})_n$ können (neben der Strukturuntersuchung am Einkristall) mittels der ^{31}P -NMR-Spektroskopie entwirrt werden. Dies erfolgt durch Korrelation der chemischen Verschiebung mit der Ringgröße sowie aufgrund des Aufspaltungsmusters [51]. Laut Röntgenstrukturuntersuchung liegen die Pentameren $(\text{PhP})_5$ und $(\text{CF}_3\text{P})_5$ als (nur wenig von der Planarität abweichende) Fünfringe in Briefumschlag-Konformation mit, soweit als möglich, transständigen Resten vor [59,65,134]. Die magnetisch nicht äquivalenten Phosphorkerne zeigen im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Multiplettsignal im typischen Bereich von $\delta^{31}\text{P}$: 20 bis - 10 (vgl. Tab 1.) Das $\text{AA}'\text{BB}'\text{C}$ -Spinsystem konnte bislang nur für $\text{R} = \text{CH}_3$ und CF_3 gelöst werden [135,137], nicht jedoch für $\text{R} = \text{Ph}$ [114,159,160]. Das einzige als gesichert geltende Hexamere $(\text{PhP})_6$ besitzt eine Sesselkonfiguration mit äquatorial stehenden Phenylresten [4,7,8]. Einem A_6 -Spinsystem entsprechend zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum ein Singulett, das im Verschiebungsbereich der pentameren Cyclophosphane liegt. Auch die Tetrameren besitzen einen Satz äquivalenter Phosphoratome (A_4 -Spinsystem) und geben ebenfalls zu einem Singulettssignal Anlaß. $(\text{PhP})_4$ ist nicht strukturell untersucht, wohl aber $(^{\text{C}}\text{HexP})_4$ [147] und $(\text{CF}_3\text{P})_4$ [158,159], die in einem gefalteten Vierring mit transständigen Substituenten in äquatorialer Position vorliegen. Der Verschiebungsbereich der Cyclotetraphosphane liegt

im Vergleich zu dem der Fünf- und Sechsringe bei deutlich höherem Feld ($\delta^{31}\text{P}$: -40 bis -75; ausgenommen $(\text{RP})_4$ mit $\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$, vgl. Tab. 1).

Nochmals deutlich hochfeldverschoben ("Effekt des kleinen Ringes") liegen die Resonanzsignale der Trimeren im Bereich von $\delta^{31}\text{P}$: -70 bis -160. Wie die Strukturuntersuchung am $(^t\text{BuP})_3$ zeigt, liegen zwei Substituenten oberhalb und einer unterhalb der Ringebene [45]. Das Aufspaltungsmuster des resultierenden A_2B -Spinsystems macht die Zuordnung der Trimeren eindeutig. In den Dimeren liegen die Bindungsverhältnisse ganz anders. Der im Vergleich zu den Vertretern mit $n > 2$ von 221 - 223 pm auf 200 - 203 pm verkürzte P-P-Abstand [138] geht mit einem kräftigen Tieffeldshift einher ($\delta^{31}\text{P}$: 470 - 600, vgl. Tab. 1).

Die Ringgröße von Cyclophosphanen ist von sterischen Faktoren abhängig [51]. So wird mit raumerfüllenden Alkylsubstituenten ($\text{R} = ^1\text{Pr}$, ^iPtl , ^cHex , ^tBu , Menthyl oder C_5Me_5) eher der Vierring, ansonsten mit unverzweigten Alkylresten der Fünfring bevorzugt. Die Dimeren sind nur mit sterisch sehr anspruchsvollen Resten (s. Tab. 1) darstellbar. Daneben spielen auch elektronische Faktoren eine Rolle (z.B. mit $\text{R} = \text{CF}_3$, R_3Si oder R_2N).

2.4. Ringgrößenumwandlung und Gleichgewichte

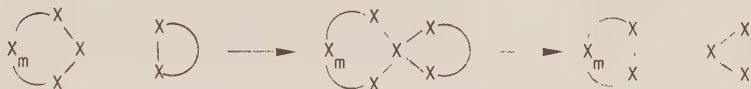
In Abhängigkeit von Temperatur und Lösungsmittel fallen bei der Synthese von $(\text{PhP})_n$ (nach 2.2.2. und 2.2.5.) die Ringgrößen $n = 4, 5, 6$ mit unterschiedlichem Anteil am Gesamtprodukt an. In Lösung stellt sich zwischen ihnen nach einiger Zeit ein Gleichgewicht ein, in dem der Fünfring eindeutig begünstigt ist.



So liegen beispielsweise in THF bei Raumtemperatur 93 % $(\text{PhP})_5$, 5 % $(\text{PhP})_4$ und 2 % $(\text{PhP})_6$ vor (s. Abschnitt 15.2.). Immer dort, wo sich das Cyclophosphan durch Zerfall einer PhP-Einheiten enthaltenen Verbindung bildet, werden zunächst von dieser Verteilung abweichende Verhältnisse beobachtet. Erst nach einigen Tagen stellt sich das ursprüngliche Gleichgewicht wieder ein (siehe dazu spätere Kapitel in dieser Arbeit: 6.3.; 8.2.; 9.5.2.; 9.5.4. Durch Erhitzen von $(\text{PhP})_5$ über den Schmelzpunkt kann das obige Gleichgewicht nach rechts verschoben werden [9,16]. Das Trimere ist thermodynamisch ungünstig und lagert in das Pentamere um [10,11].

Ebenfalls eine Ringerweiterung zum Pentameren findet bei der Destillation von $(\text{EtP})_4$ statt [74]. Bei Perfluoralkylcyclophosphanen $(\text{RP})_n$ ($\text{R} = \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5$) geht das Pentamere beim Erhitzen und das Trimere bereits bei Raumtemperatur in das Tetramere über [51,141,161].

Für Umlagerungen dieser Art wird häufig das Auftreten von Phosphiniden bemüht [16,74,162]. Plausibler erscheint jedoch ein Mehrzentrenmechanismus [11,88,163] oder eine Folge von oxidativen Additions- und Eliminierungsschritten, wie sie STEUDEL für die Ringerweiterung- und -verengung von Schwefelhomocyclen diskutiert und bei Schwefel-Selen-Ringen beobachtet [157].



2.5. Reaktionen der Cyclophosphane mit $n > 2$

2.5.1. Oxidative Spaltung

Die Reaktion mit mehr oder weniger starken Oxidationsmitteln führt zu einem teilweisen bis vollständigen Abbau des Ringgerüsts.

Die Halogenierung mit X_2 ($X = \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$) führt über die Spaltung der P-P-Bindung zu Dihalogentri-, -di- und -monophosphanen und (mit Ausnahme von $(\text{C}_6\text{F}_5\text{P})_n$) unter weiterer Oxidation zu Tetrahalogenphosphoranen [2,59,95]. Die Bildung von Dihalogendiphosphanen stellt das Gegenstück zur Synthese durch deren Reduktion dar (s. Abschnitt 2.2.2.).



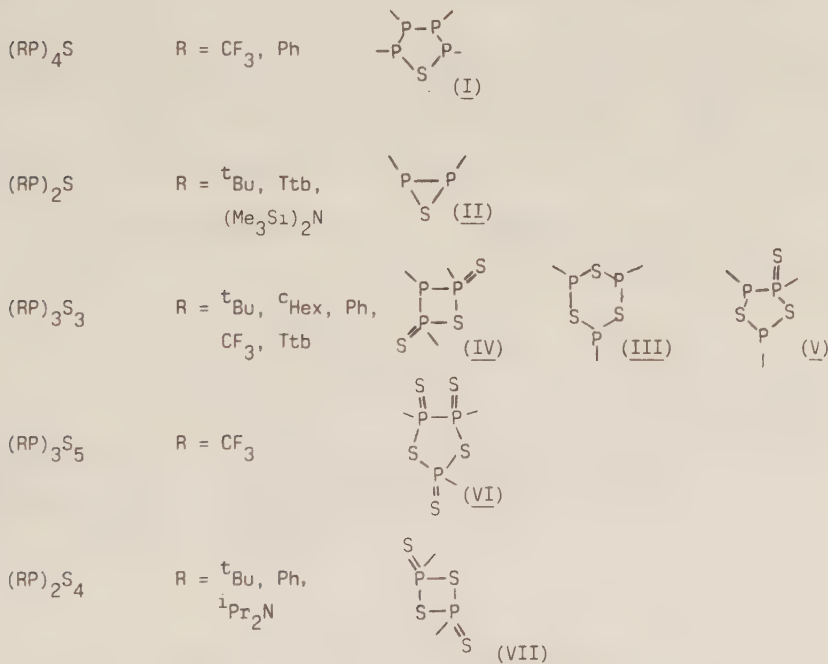
Die Schwefelung (s. Abb. 2) führt mit $(\text{PhP})_5$ bei einem P/S-Verhältnis von 1:1 zu einem Produkt der Zusammensetzung $(\text{PhPS})_3$ (V). Mit unterschüssiger Zugabe entsteht ein schwefelärmeres $(\text{PhP})_4\text{S}$ (I), mit mehr Schwefel ($\text{P/S} = 1:2$) das Phenylldithiophosphonsäureanhydrid $(\text{PhPS}_2)_2$ (VII) [2,4,98 - 101].

Mit $(^{\text{C}}\text{HexP})_3$ bildet sich $(^{\text{C}}\text{HexPS})_3$, das in beiden isomeren Strukturen (IV) und (V) vorliegt [45]. Das bei der Schwefelung von $(^{\text{t}}\text{BuP})_3$ neben $(^{\text{t}}\text{BuPS})_3$ (V) und $(^{\text{t}}\text{BuPS}_2)_2$ (VII) in sehr geringer Menge entstehende Thiaphosphiran $(^{\text{t}}\text{BuP})_2\text{S}$ (II) reichert sich bei der Destillation zu 36 % an [102].

Die Schwefelung von $(\text{CF}_3\text{P})_4$ führt über $(\text{CF}_3\text{P})_4\text{S}$ (II) unter weiterer Schwefelaufnahme in den Ring zu einem Heterocyclus der Zusammensetzung $(\text{CF}_3\text{PS})_3\text{S}_2$, dem die Struktur (VI) zukommt [103]. Die Tetrameren $(\text{RP})_4$ mit $\text{R} = ^{\text{t}}\text{Bu}, ^1\text{Pr}_2\text{N}$ werden zu VII geschwefelt [102,280].

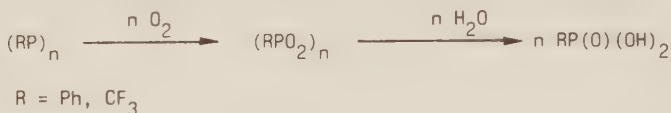
Verbindungen vom Typ (II) sind auch aus der Schwefelumsetzung der Diphosphene bekannt [90,164,165], während der Heterocyclus vom Typ (III) durch Reduktion von RPSCl_2 erhalten wird [165,166].

Abb. 2: Die durch Schwefelung von $(\text{RP})_n$ erhaltenen Vertreter der homologen Reihe $(\text{RP})_n\text{S}_m$



Die Reaktion mit rotem Selen soll $(\text{PhP})_5$ in ein Produkt mit der Zusammensetzung $(\text{PhPSe})_4$ überführen [104,125]. Kürzlich konnte bei einem P/Se-Verhältnis von 4:1 ein Heterocyclus mit der Struktur $(\text{PhP})_4\text{Se}$ (II) gefunden werden [105,98], während sich beim P/Se-Verhältnis von 1:2 $(\text{PhPSe}_2)_2$ (VII) bildet [105].

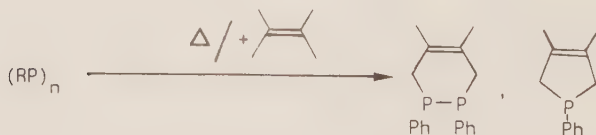
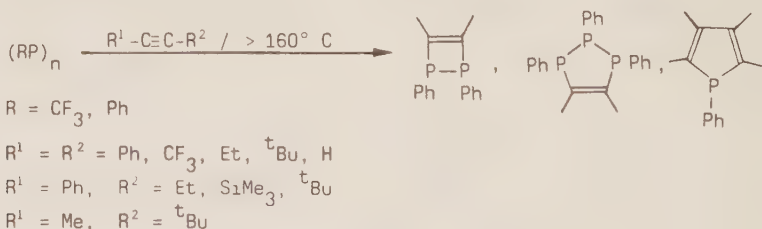
In Lösung sind die Cyclophosphane besonders leicht durch Sauerstoff oxidierbar und bilden unter Ringöffnung polymere Phosphonsäureanhydride, die in Wasser zu Phosphonsäuren hydrolysieren [2,79].



Quecksilberbis(methylethylketon) [91] und Hydrazinhydrochlorid [106] führen zu einer oxidativen Spaltung des Ringes.



In diesem Zusammenhang sei auch noch an die Addition an Alkine und 1.3-Diene erinnert (Vgl dazu Abschnitt 1.2.). Hier entstehen 1.2-Diphosphetene, Triphosholene, Phosphole oder Tetrahydrodiphosphorine [19 - 23,107,108].

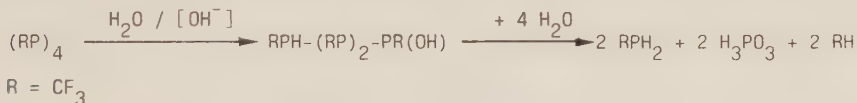


2.5.2. Disproportionierende Spaltung

Mit polaren Molekülen X-Y wird die P-P-Bindung heterolytisch gespalten.



Cyclophosphane werden je nach Rest R verschieden schnell hydrolysiert. So liefert $(\text{CF}_3\text{P})_n$ mit Wasser (in Diglyme) oder mit verdünnter Natronlauge eine ganze Reihe von Spaltprodukten [42,59,79] während $(\text{PhP})_5$ erst nach mehrstündigem Kochen in wäßriger Salzsäure weitgehend hydrolysiert ist [1,2,25,109,110].



In Umkehrung zur Darstellung (vgl. 2.2.5.) erfolgt mit trockenem Chlorwasserstoff die Spaltung in PhPH_2 und PhPCl_2 [4].

Bei der Reaktion mit Alkoholen ROH ($\text{R} = \text{Me}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}, {}^t\text{Bu}, {}^n\text{Hpt}$) wird die Bindung ebenfalls gebrochen [70,71].



Mit Alkylhalogeniden werden Cyclophosphane zu Phosphanen, Halogenphosphanen und Phosphoniumhalogeniden umgesetzt [74,111,112].



$\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$

Phosphane des Typs RPX_2 können mit Cyclophosphanen unter formaler 1.2-Verschiebung eines Restes X ebenfalls abreagieren [71 - 73,113] (vgl. Abschnitt 3.).



2.5.3. Reduktive Spaltung

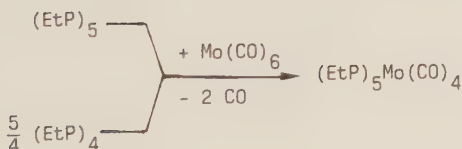
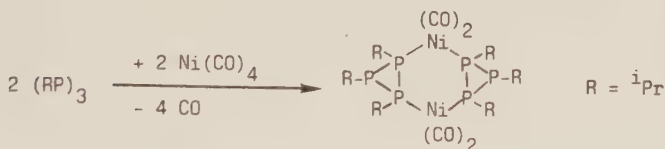
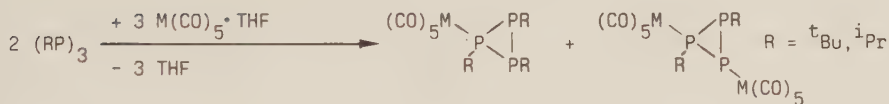
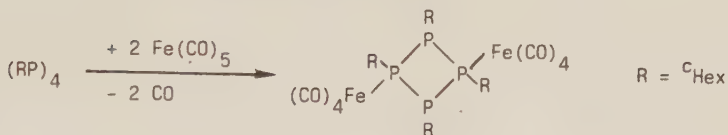
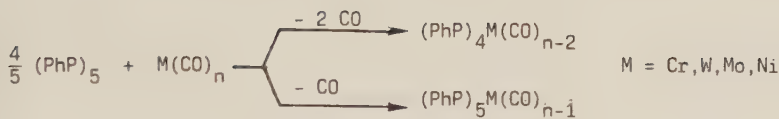
Bei der Spaltung mit Metall (Li, Na, K, Cs) ist die Kettenlänge der Phosphid-Dianionen vom Metall, von der Stöchiometrie und vom Lösungsmittel abhängig.



Mit $(PhP)_5$ entsteht dabei zunächst das 1.4-Dialkali-1.2.3.4-tetraphosphid $(PhP)_4 M_2$, das bei weiterer Metallzugabe über das $(PhP)_3 M_2$ und $(PhP)_2 M_2$ zum $PhPM_2$ abgebaut wird [2,60,68,114 - 117]. Analog werden Alkylcyclophosphane durch Metall entsprechend der Stöchiometrie zu $(MeP)_n^{2-}$ ($n = 5, 4$), $(EtP)_n^{2-}$ ($n = 5, 4, 3, 2$) und $(RP)_4^{2-}$ ($R = tBu, C^{Hex}$) gespalten [59,68,69,74].

2.5.4. Reaktionen mit Elektrophilen

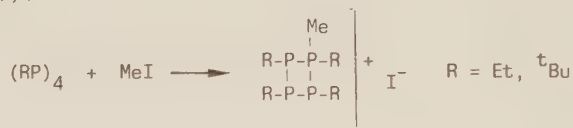
Bei den folgenden Beispielen wirkt das Cyclophosphan mit seinem freien Elektronenpaar am Phosphoratom als Nucleophil. So können an Metallatome Cyclophosphane unter Ringverengung, -erhalt oder -erweiterung als ein-, zwei- oder dreizähliger Ligand koordinieren [4,59,118 - 124].



Bei der Einwirkung von CuX und CuX_2 auf Cyclophosphane entstehen 1:1-Komplexe $(\text{RP})_4 \text{CuX}_2$ (mit $\text{R} = \text{Me, Et, } ^s\text{Bu, Okt}$) [78,123,127] Reaktionen mit Lewis-Säuren wie BX_3 führen zu einer Adduktbildung [59,130], die einer ungefähren Zusammensetzung von $(\text{PhP})_3 \cdot \text{BX}_3$ [2] oder $(\text{RP})_2 \cdot \text{BX}_3$ ($\text{R} = \text{Et, Pr, Bu}$) [2,128] entsprechen.

3. - 12. $(\text{PhP})_5$ - A B B A U M I T
N U C L E O P H I L E N

Die Phosphoratome in Alkylcyclophosphanen $(RP)_n$ ($R = Et, tBu$) werden mit MeI unter Ringerhalt quaternisiert [68,94,131], während mit $R = Ph, C^iHex$ die Umsetzung in einer Ringspaltung mündet (s.2.5.2.).



2.5.5. Reaktionen mit Nucleophilen

Anionische Nucleophile wie $PhPLi_2$, Ph_2PLi und $PhLi$ reagieren mit $(PhP)_5$ und $(EtP)_5$ unter Bindungsspaltung und teilweise unter nachfolgender Disproportionierung der Primärspaltprodukte in Abhängigkeit von der Stöchiometrie zu Mono- und Dianionen $Y-(RP)_m^-$ bzw. $(RP)_m^{2-}$ unterschiedlicher Kettenlänge [35,36]. Auf die Abbaugleichgewichte von $(PhP)_5$ mit Ph_2PLi und $PhLi$ sowie von $(Me_3SiP)_4$ mit $MeLi$ und $BuLi$ [132] wird an anderer Stelle eingegangen (siehe dazu Abschnitte 4., 5. und 9.1.).



Tertiäre Phosphane und Amine wirken gegenüber Cyclophosphanen nur dann als Nucleophile, wenn sie elektronenliefernde und das Cyclophosphan elektronenziehende Reste tragen [34,133], (vgl. dazu auch Abschnitte 1.3. und 3.).

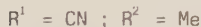
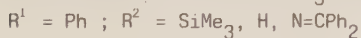


3. Umsetzung von (PhP)₅ mit Phosphanen

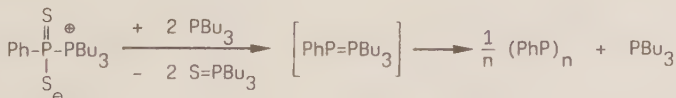
Versuche, eine PhP-Einheit aus dem Cyclophosphanverband mit neutralen Nucleophilen herauszulösen, blieben ohne Erfolg.

Weder gelingt es, (PhP)₅ mit elektronenreichen Olefinen (quasi als Carbendimere) zu Alkylidenphosphanen (<3.1>) noch mit nucleophilen Phosphanen zu Phosphinidenphosphoranen (<3.2>) umzusetzen. Das gilt für Reaktionen bei Raumtemperatur auch für Phosphane mit beweglichen Resten (vgl. weiter unten).

(PhP)₅ bleibt in allen Versuchen unumgesetzt (Versuch 1, 2).



Umgekehrt zerfällt das durch Entschwefelung eines Betains wahrscheinlich zunächst entstehende Phosphinidenphosphoran, so daß als Produkte nur Cyclophosphan und Phosphansulfid gefunden werden [55].



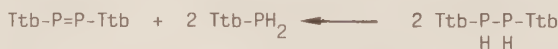
Bekannt ist dagegen, daß Phosphane PhPR_2 mit leicht beweglichen Resten R ($\text{R} = \text{Br}, \text{H}$) bei hohen Temperaturen mit $(\text{PhP})_5$ zu Diphosphan reagieren (vgl. auch Abschnitt 2.5.2.).



So bildet sich bei der Umsetzung von $(\text{PhP})_5$ mit PhPH_2 das 1.2-Diphenyldiphosphan [72]. Bei Isolierungsversuchen werden aber nur die Ausgangsstoffe zurückerhalten.



Ebenso disproportioniert das durch sperrige 2,4,6-Tri^tbutylphenyl-Gruppen kinetisch stabilisierte Diphosphan (nach zwei Wochen bei Raumtemperatur) [170].

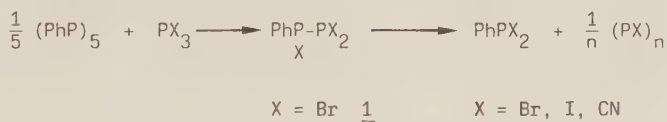


Bei der Reduktion von PhPBr_2 mit Mg komproportioniert das zunächst entstehende Cyclophosphan $(\text{PhP})_n$ mit weiterem PhPBr_2 zum 1.2-Diphenyl-1.2-dibromdiphosphan [73].



Aufgrund dieser Beobachtung war zu erwarten, daß auch Tri(pseudo)halogenphosphane PX_3 ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{CN}$) mit $(\text{PhP})_5$ vergleichbar reagieren. Untersuchungen dazu fehlen jedoch ganz. Tatsächlich tritt bei Umsetzungen im Verhältnis $(\text{PhP})_5 : \text{PX}_3 = 1 : 5$ bereits bei Raumtemperatur (mit $\text{P}(\text{CN})_3$ erst nach dem Er-

hitzen) eine Reaktion ein, die an der Gelbfärbung der Lösung erkennbar wird (Versuch 3 - 5). Nach einem Tag liegen als Endprodukte Phenyl-di(pseudo)halogenphosphane PhPX_2 und Halogenpolyphosphane $(\text{PX})_n$ vor. Letztere scheiden sich als orange-gelbe, schwerlösliche Niederschläge ab ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$). Mit $\text{X} = \text{CN}$ bleibt ein Teil davon in Lösung [171]. Als Zwischenprodukt ($\text{X} = \text{Br}$) beobachtet man das bislang noch nicht beschriebene Phenyltribromdiphosphan 1. Mit $\text{X} = \text{I}, \text{CN}$ ist diese Stufe spektroskopisch nicht faßbar.



Außerdem beobachtet man bei $\text{X} = \text{Br}$ zu 10 % und bei $\text{X} = \text{CN}$ mit unterschüssigem $\text{P}(\text{CN})_3$ die Bildung von 1.2-Diphenyl-1.2-di-(pseudo)halogendiphosphan. Dabei kann die Diphosphaneinheit als Bruchstück des Cyclophosphans angesehen werden oder in grundsätzlich bekannter Weise [73] aus dem entstandenen PhPX_2 und noch vorhandenem $(\text{PhP})_5$ entstanden sein.



An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß Tri(^tbutyl)tri-phosphan mit PBr_3 zu einem Isotetraphosphan als einheitlichem Produkt reagiert [172].



Abb. 3: Zur Einordnung des $\delta^{31}\text{P}$ -Wertes von PhPCN-PPhCN und PhPBr-PBr_2 - im Vergleich zu PhPX-PPhX , Ph_2PX und PhPX_2 [72,73,173].

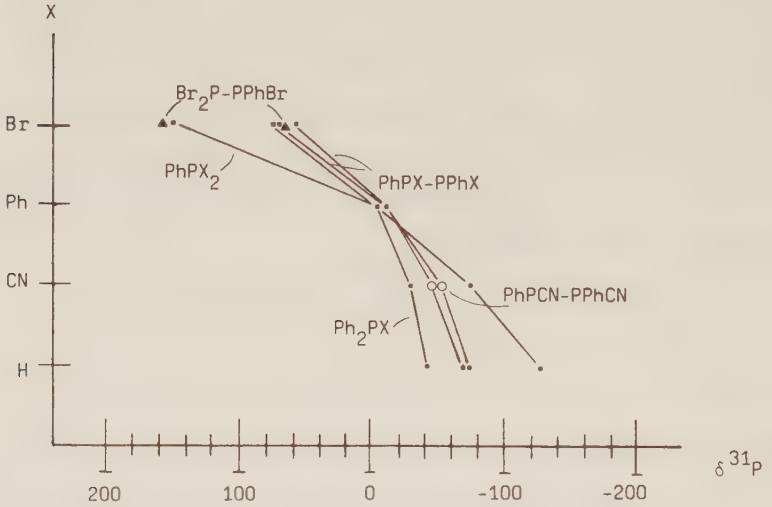
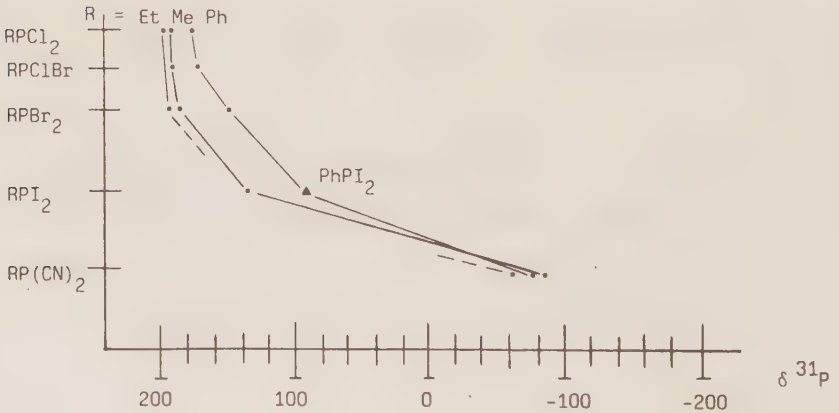


Abb. 4: Zur Einordnung des $\delta^{31}\text{P}$ -Wertes von PhPI_2 im Vergleich zu anderen Dihalogensphosphanen RPX_2 [173].

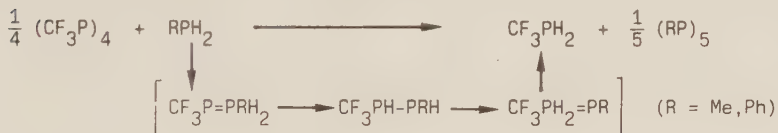


Für den Mechanismus aller erwähnten Reaktionen bieten sich verschiedene Möglichkeiten an. Die erste besteht in einem

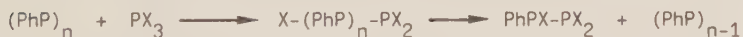
- nucleophilen Abbau zum Phosphinidenphosphoran und nachfolgender 1.2-Verschiebung. Sie entspricht der Betrachtungsweise dieser Arbeit, verliert aber für die wenig nucleophilen Phosphortrihalogenide an Überzeugungskraft.



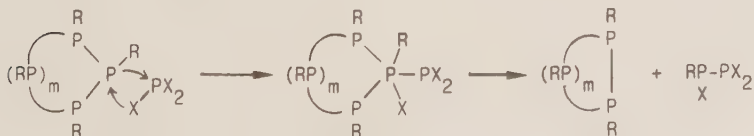
Daß dies grundsätzlich in Betracht zu ziehen ist, geht aus einer früher beobachteten Reaktion hervor [71].



- Für die PX_3 -Reaktion ist als Alternative an eine oxidative Öffnung des Cyclophosphanringes und stufenweisen Abbau der Phosphorkette zu denken, wobei die Kettenenden mit $-\text{X}$ und $-\text{PX}_2$ abgesättigt sind. Sie führt schließlich zum Trihalogendiphosphan PhPX-PX_2 .

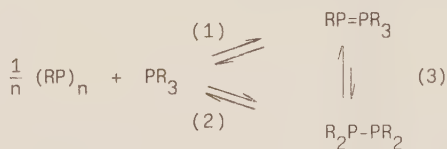


- Eine weitere Möglichkeit besteht in einer oxidativen Addition von PX_3 an ein PhP -Glied. Durch nachfolgende Eliminierung aus dem Ring gelangt man direkt zum PhPX-PX_2 . Ein solcher Mechanismus hat seine Parallele in den Umlagerungsreaktionen von Schwefel-Selen-Ringen [157]. (Vgl. dazu auch 2.4.).



Die Reaktionen von $(\text{PhP})_5$ mit Phosphanen wurden im Rahmen dieser Arbeit eigentlich nur am Rande untersucht, mit den meisten blieben sie sowieso aus. Dennoch läßt sich zum Abschluß dieses Abschnittes unter Einbeziehung des Literaturbekannten ein allgemeines Bild für das System Cyclophosphan/Phosphan entwerfen.

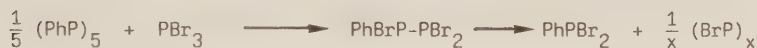
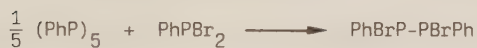
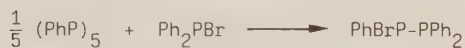
Für die aus der 1:1-Kombination $\frac{1}{n} (\text{RP})_n / \text{PR}_3$ resultierenden Verbindungen der Zusammensetzung P_2R_4 gibt es neben der Ausgangssituation zwei weitere Verwirklichungsmöglichkeiten, das Phosphinidenphosphoran $\text{RP}=\text{PR}_3$ und das isomere Diphosphan $\text{R}_2\text{P}-\text{PR}_2$.



Das Gleichgewicht (1) liegt nur in Ausnahmefällen rechts. Dabei kommt es offenbar vor allem auf den Substituenten am zweifachkoordinierten Phosphor an, der elektronenziehend (CF_3 [34], $\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$ [174], PR_3^+ [175]) und/oder raumerfüllend (Ttb [176]) sein muß. Die Reste am anderen Phosphor müssen dabei unbeweglich sein, sonst kann durch ihre 1.2-Verschiebung ein Isomer entstehen, das die vorstehende Bedingung nicht mehr erfüllt [71]. Das Gleichgewicht (2) kann sich nur einstellen, wenn wenigstens ein R beweglich ist. Auch es liegt dann oft auf der linken Seite und kann nur bei höheren Temperaturen nach rechts verschoben werden [72,73].

Im speziellen Fall der Phenyl-Brom-Verbindungen sind die Diphosphane zwar bezüglich der Eliminierung von $(\text{PhP})_n$, nicht aber

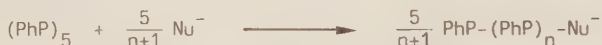
bezüglich der Eliminierung von $(\text{BrP})_x$ thermodynamisch stabil. Alle mit einer PBr_2 -Gruppe sind dementsprechend unbeständig. $(\text{PhP})_5$ setzt sich mit jedem der Bromphosphane $\text{Ph}_{3-m}\text{PBr}_m$ ($m = 1, 2, 3$) um; das entstehende Diphosphan ist aber nur bei $m = 1, 2$ beständig.



4. Zur Auswahl anionischer Nucleophile

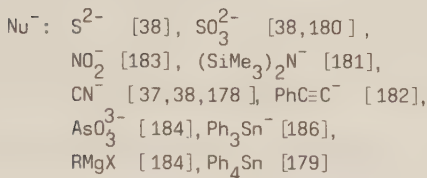
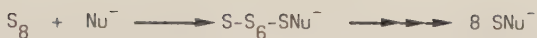
Die Ergebnisse des vorstehenden Abschnittes zeigen, daß es offenbar anionischer Nucleophile bedarf, um die P-P-Bindung aufzubrechen. Wie vorne bereits erwähnt (s. 2.5.5.) sind auch PhLi und Ph₂PLi [35,36] in der Lage, den (PhP)₅-Ring zu spalten und zu Phosphiden der Art (PhP)_n²⁻ (n = 4, 3, 2) sowie zu PhP-PPh₂⁻ und (im Falle von PhLi) zu PPh₂⁻ abzubauen.

Gesucht werden nun weitere Nucleophile, die als starke σ-Donoren in der Lage sind, den (PhP)₅-Ring zu spalten



und ihn über abnehmende Kettenlängen bis hin zum PhPNu⁻ abzubauen. Mit diesem Abbau wird die negative Ladung des Nucleophils auf den Phosphor übertragen und dieser bekommt phosphidischen Charakter. Der Abbau sollte in diesem Sinne begünstigt und das Abbauprodukt stabilisiert werden, wenn das Nucleophil über eine π-Rückbindung die Ladung teilweise wieder übernehmen kann. Bei geringer Ladungsübertragung wächst die Chance, das Abbauprodukt als PhP-Lieferanten verwenden zu können.

Anhaltspunkte für die Auswahl geeigneter Nucleophile sollte der vergleichbare Schwefelabbau liefern. So reagiert Schwefel mit dem Cyanidion zu Thiocyanat ab, wobei ein stufenweiser Abbau-mechanismus vorgeschlagen wurde [37,178]. M. SCHMIDT und Mitarbeiter sowie SCHUMANN zeigten mit S²⁻, SO₃²⁻, NO₂⁻, AsO₃³⁻, (SiMe₃)₂N⁻, R⁻ (als RMgX), PhC≡C⁻, Ph⁻ (als Ph₄Sn oder PhLi) [179] und Ph₃Sn⁻ eine ganze Palette potenter Nucleophile.



Zum Teil (z. B. mit NO_2^- oder Ph_4Sn) ist der Abbau allerdings nur der Initialschritt zu weitergehenden Reaktionen [179,183]. Daß die Verhältnisse nicht uneingeschränkt von S_8 auf $(PhP)_5$ übertragbar sind, zeigt das Beispiel der tertiären Phosphane. Aryl -und Alkylphosphane können zwar den Schwefel zu Phosphansulfiden abbauen [187,188], lassen dagegen $(PhP)_5$ unumgesetzt. (vgl. dazu Abschnitt 3.)

Als Analogon nach der anderen Seite können auch Ringspaltungsreaktionen vom Oktaphenyltetrasilan $(Ph_2Si)_4$ zur Orientierung dienen. Hier werden $PhLi$ und Ph_3SiLi erfolgreich eingesetzt [177,185].



Beide Produkte reagieren mit $(Ph_2Si)_4$ zu einem komplexen Gemisch von Polysilyl-Lithium-Verbindungen weiter.

In Anlehnung an diese Auswahl sollen nun folgende Nucleophile auf ihre Tauglichkeit für diese Anforderungen geprüft werden:

- Carbanionen, wie MeLi, BuLi und CpNa, sowie das CN^- und das dazu isoelektronische $\text{RC}\equiv\text{C}^-$
- Amide und Alkoholate als harte Nucleophile
- Phosphide und Phosphite, wobei diese die Chance eröffnen, zu einem nach der HSAB-Theorie stabilen Komplex aus weicher Base (Nucleophil) und weicher Säure (PhP) zu gelangen
- Silyl- und Stannylanionen, von denen man als weiche Nucleophile ebenfalls eine positive Reaktion erwartet.

5. (PhP)₅-Abbau mit Carbanionen

Pentaphenylcyclopentaphosphan (PhP)₅ wird von einer Reihe anionischer Nucleophile zu acyclischen Phenylphosphiden abgebaut. Die Gleichgewichte liegen dabei oft auf seiten der Monophosphide [35,36]. Mit Alkaliorganylen M⁺R⁻ sollten Oligophosphide M⁺(PhP)_nR⁻ entstehen, deren Kettenlänge entsprechend den Gleichungen <5.1> bis <5.4> mit steigendem Reaktantenverhältnis R⁻/PhP abnimmt.

R⁻/PhP



ISSLEIB und KRECH haben am Beispiel (R = Ph) der Umsetzung mit Phenyllithium gezeigt, daß davon nur die Gleichungen <5.3> und <5.4> verwirklicht werden [35]. Bei einem niedrigen Reaktantenverhältnis tritt an die Stelle des einfachen Abbaus eine Disproportionierung nach <5.5> und <5.6>. Reaktion <5.6> überlagert die Reaktionen <5.3> und <5.4> auch noch bei einem Reaktantenverhältnis Ph⁻/PhP von 0.5 und 0.75. Bei einem Verhältnis < 0.33 bleibt ein Teil von (PhP)₅ unumgesetzt.

R⁻/PhP

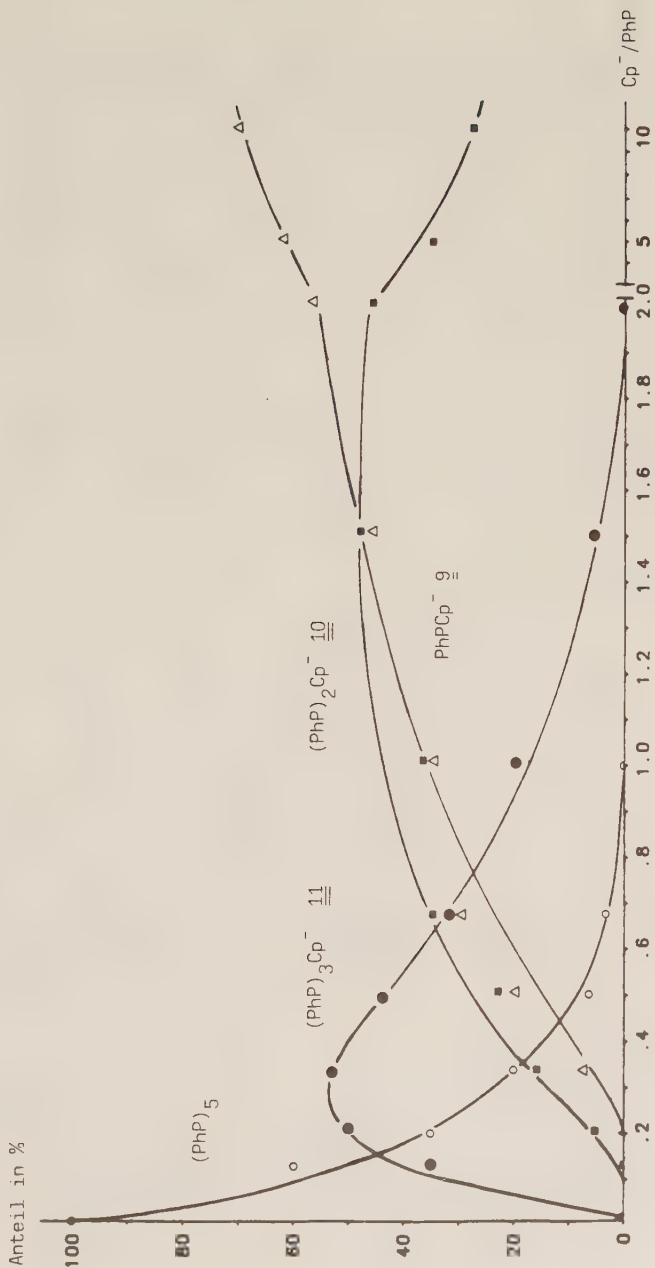


Diese Umsetzung wurde nun für $R = \text{Bu}$, d.h. mit Butyllithium wiederholt und ein entsprechendes Reaktionsmuster gefunden: Beim Reaktantenverhältnis $\text{Bu}^-/\text{PhP} = 0.25$ bleibt ein Teil von $(\text{PhP})_5$ erhalten und die eintretende Reaktion wird im wesentlichen durch Gleichung <5.5> beschrieben. Beim Verhältnis 0.5 läuft die Umsetzung vorrangig nach Gleichung <5.3> und ab dem Verhältnis 1.0 zunehmend auch nach Gleichung <5.4> ab. Den Disproportionierungen <5.5> und <5.6> geht wahrscheinlich ein Abbau nach <5.1> und <5.2> voraus; sie sind in diesem Sinne als Zersetzungen der zunächst entstehenden Tetra- und Triphosphide zu betrachten. Das wird für $R = \text{Me}$ durch die Umsetzung mit Methylithium bei -70°C bestätigt. Unter diesen Bedingungen bleibt die Disproportionierung aus, so daß nur der Abbau beobachtet wird und zwar hauptsächlich nach <5.2>, untergeordnet nach <5.1> und bei höheren MeLi -Zugaben auch nach <5.4> (vgl. Tab. 2). Dabei bleibt aber ab einem Me^-/PhP -Verhältnis von etwa 0.5 das Methylithium offenbar unumgesetzt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur stellen sich die vorstehend für die Umsetzung von PhLi und BuLi besprochenen Verhältnisse ein (Versuch 6 und 7).

Tab. 2: Prozentuale Verteilung der PhP -Einheiten auf die Produkte der Umsetzung von $(\text{PhP})_5$ mit MeLi in THF bei -70°C in Abhängigkeit vom Reaktantenverhältnis Me^-/PhP .

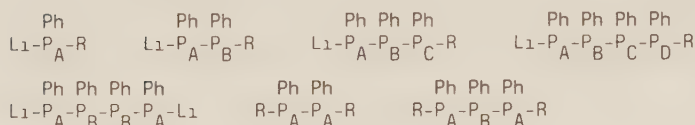
Me^-/PhP	0.25	0.33	0.67	1.0	3.0
$(\text{PhP})_5$	19	2	-	-	-
$(\text{PhP})_4\text{Me}^-$ <u>3</u>	11	10	10	10	6
$(\text{PhP})_3\text{Me}^-$ <u>4</u>	70	80	77	75	70
PhPMe <u>5</u>	-	5	9	11	20

Abb. 5: PhP-Anteile der drei Produkte der Zusammensetzung $(\text{PhP})_n\text{Cp}^-$ aus dem Abbau von $(\text{PhP})_5$ mit CpNa und $[18]\text{Krone-6}$ aus den Intensitäten der ^{31}P -NMR-Signale in Abhängigkeit vom eingesetzten Cp^-/PhP -Verhältnis. (Vgl. Tab 4 und Tab 5, experimenteller Teil; die Diastereomeren sind jeweils zusammengefaßt).



Tab. 3: ^{31}P -NMR-Verschiebungen und Kopplungen (Hz) der auftretenden Lithiumphosphide und Phosphane sowie Vergleichswerte (Ar = Ttb)

(in THF bei 25 °C bzw. in den mit (*) bezeichneten Fällen bei -70 °C)



	R	δ_A	δ_B	δ_C, δ_D	$^1J_{PP}$	$^2J_{PP}$	[Lit]
PPhR^-	Me <u>5</u>	- 46.6					
	Et	- 41.9					[192]
	Bu <u>7</u>	- 55.1					
	^iPr	- 11.8					[192]
	^tBu	7.0					[192]
	Ph	- 21.4					[192]
$(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)_2\text{P}^-$		- 41.4					[192]
Mes_2P^-		- 62.9					[194]
$(\text{PPh})_2\text{R}^-$	Bu <u>6</u>	- 78.2	- 20.7		AB 331.8		
	Ph	- 69.9	- 3.5		AB 327.0		[35]
$(\text{ArP})_2\text{R}^-$	Me (*)	- 94.0	- 43.0		AB 408.0		[170]
	Bu	- 86.0	- 9.1		AB 344.2		[193]
	^tBu	- 57.0	2.5		AB 325.0		[170]
$(\text{PPh})_3\text{R}^-$	$\text{Me}^a (*)$ <u>4</u>	-106.9	- 18.8	- 47.8	AB 295.9	AC 76.7	
					BC 296.2		
$(\text{PPh})_4\text{R}^-$	Me^a <u>3</u>	- 97.1	- 2 ^a	C - 2 ^a	AB 306.0	AC 54.0	
				D - 42.4	BC a	BD 55.2	
					CD 233.0		
$(\text{PPh})_4^{2-}$		- 84.1	- 8.8		AB + AB' = 212.2		[117]

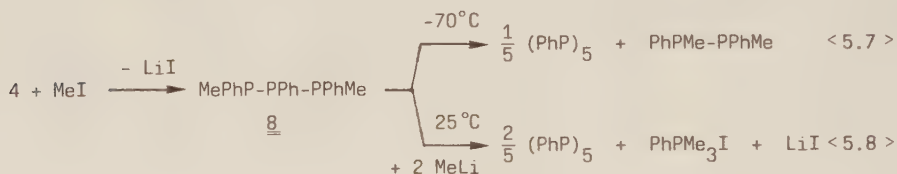
Tab. 3: Fortsetzung

	R		δ_A	δ_B	δ_C	$^1J_{PP}$	$^2J_{PP}$	Lit.
(PhP) $_2R_2^c$	H	<u>51a</u>	-67.4 -70.9					[331]
	Me	<u>51b</u>	-37.0 -40.0					[202]
	Et	<u>51c</u>	-21.1 -27.1					[202]
	Pr	<u>51d</u>	-26.4 -32.3					b
	^iPr	<u>51e</u>	-10.1 -15.9					b
	Bu	<u>51f</u>	-25.8 -32.8					b
	t_{Bu}^d		- 3.9					[203]
	Bzl	<u>51g</u>	-19.1 -19.4					b
	Ph ^{d,f}		-15					[35]
(PhP) $_3R_3^c$	H		A_2B -62.8 ^{g} ABC -71.9 ^{h}	-53.1 -48.7		AB 199.9		[196]
					-62.4	AB -213.1 BC -240.5	AC 54.6	
			A_2B -67.7 ^{i}	-50.8		AB -237.7		
	Me ^{d}	<u>8</u>	A_2B -48.9	-14.2		AB 188.4		
	Ph ^{d}		A_2B -15.9	- 3.9		e		[198]
	SiMe $_3$		A_2B -77.8 ABC -95.1	-41.3 -48.9		AB -147.7 AB -154.0 BC -211.1	AC 140	[197]
			A_2B -94.9	-58.2		AB -211.9		

a: verbreitert; b: siehe Abschnitt 10.3.3.; c: Diastereomere: meso, d/l
d: nur ein Stereoisomeres beobachtet; e: nicht angegeben; f: in Toluol;
g: threo/threo; h: threo/erythro; i: erythro/erythro

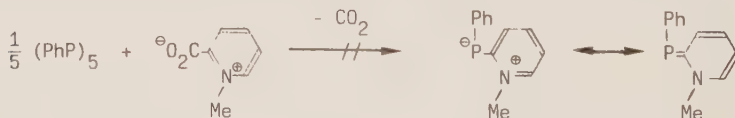
Zur Abklärung der Reaktion von (PhP) $_5$ mit Methyllithium wird eine Reaktionslösung aus (PhP) $_5$ und MeI mit Methyljodid (Molverhältnis 1:5:5) bei -70 °C umgesetzt (Versuch 8). Dabei wird im untergeordneten Maße ein A_2B -System beobachtet, das dem 1.3-Dimethyl-1.2.3-triphenyl-triphasphan 8 zugeschrieben wird. Ein Teil dessen

ist bereits nach < 5.7 > disproportioniert. Die Signale des Triphosphans verschwinden beim Auftauen der Lösung unter Bildung eines Niederschlages von PhPMe_3I .



Hinsichtlich der begrenzten Stabilität schließt sich 8 den bislang bekannten Vertretern des Typs RPh-PPh-PPhR ($\text{R} = \text{H}, \text{SiMe}_3$) an, die sich in Lösung bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden ($\text{R} = \text{H}$) oder einiger Wochen ($\text{R} = \text{SiMe}_3$) nach < 5.7 > zersetzen [196,197].

Im Anschluß an den Abbau von $(\text{PhP})_5$ mit Phenyllithium erschien auch dessen Reaktion mit einem als Betain vorliegenden Arylanion denkbar. Ein solches entsteht durch CO_2 -Abspaltung aus dem 1-Methylpyridiniumcarboxylat(2) [204]. Es reagiert in situ mit S_8 zum 1-Methylpyridin-2-thion [205]. Eine entsprechende Reaktion mit $(\text{PhP})_5$ würde zum 1-Methylpyridiniophenylphosphid führen; sie bleibt jedoch aus (Versuch 14).



Das Cyclopentadienid-Anion Cp^- ist eine sehr viel schwächere Base als die Anionen R^- (wie Ph^- , Bu^- und Me^-), z.B.

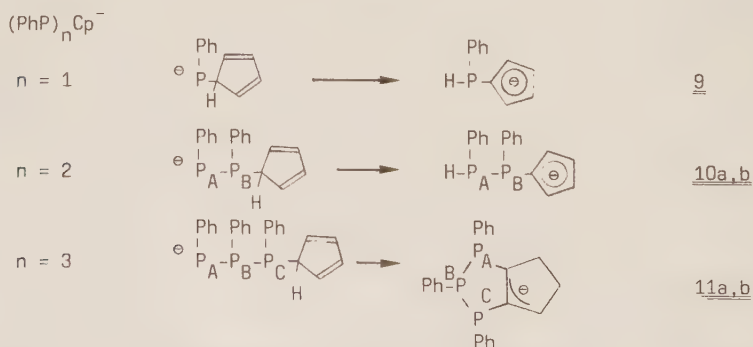
$\text{pK}_s (\text{PhH}) = 43$, $\text{pK}_s (\text{CpH}) = 15$ [199].

Für das Eintreten des $(\text{PhP})_5$ -Abbaus ist eine hohe Basizität ein wichtiges, allerdings nicht allein maßgebliches Argument [200]. Tatsächlich wirkt CpLi in THF weder bei 50 °C noch unter Zusatz einer äquimolaren Menge [12]Krone-4 auf $(\text{PhP})_5$ ein (Versuch 9). Auch CpNa zeitigt nach mehrtägigem Rückflußkochen in THF nur einen gerade noch erkennbaren Umsatz (Versuch 10). Unter Mithilfe von [18]Krone-6 setzt es sich dagegen mit $(\text{PhP})_5$ glatt um (Versuch 11; Abb. 5).

Die Reaktion ist bemerkenswert einfach und wird durch Gleichungen <5.2>, <5.3> und <5.4> (mit $\text{R} = \text{Cp}$) fast vollständig beschrieben. Diese Gleichgewichte werden mit steigendem Cp^-/PhP -Verhältnis der Reihe nach durchlaufen (Abb. 5). Wie es Gleichung <5.2> entspricht, erreicht $(\text{PhP})_3\text{Cp}^-$ (11) bei einem Verhältnis von etwa 0.3 seinen maximalen Anteil. Die Folgegleichgewichte <5.3> und <5.4> liegen offenbar weniger entschieden rechts. Im Einklang mit Gleichung <5.4> ist beim Verhältnis 1.0 das Cyclophosphan vollständig verbraucht, auf der Produktseite liegt jedoch noch ein Gemisch aller drei Abbaustufen vor und dementsprechend auch unumgesetztes Cyclopentadienid.

$(\text{PhP})_2\text{Cp}^-$ (10) erreicht erst beim Verhältnis 1.5 mit etwa 50 % sein Maximum und erst bei einem Verhältnis > 2, d.h. bei einem mindestens molaren CpNa -Überschuß wird PhPCp^- (9) zum Hauptprodukt; durch zehnfache CpNa -Zugabe wächst sein Anteil auf 70 %.

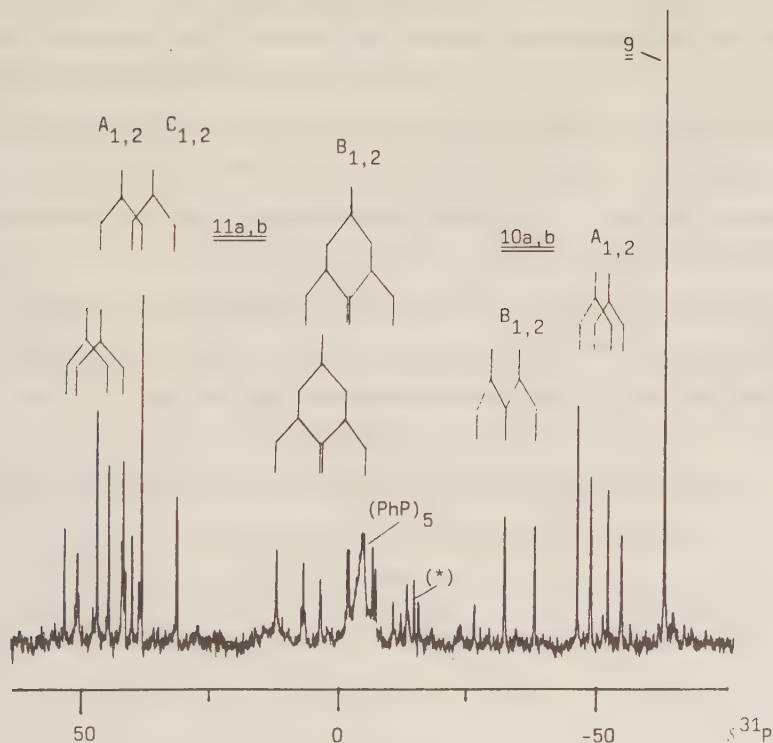
Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - NMR-Spektren zeigen für die drei Abbaustufen ABC- und AB- Signale bzw. ein Singulett und bekräftigen damit deren Zusammensetzung $(\text{PhP})_n\text{Cp}^-$ (mit $n = 3, 2, 1$). Die genauere Betrachtung der Spektren zeigt jedoch, daß keines der Produkte die aus dem Abbau zunächst resultierende Struktur eines Cyclopentadienyltriphosphids, -diphosphids bzw. -phosphids beibehalten hat: Die ABC- und AB- Signale erscheinen doppelt und zwar mit unterschiedlicher Intensität. $(\text{PhP})_2\text{Cp}^-$ kann aber nur dann Diastereomere (10a, 10b) ergeben, wenn auch der terminale Phosphor dreifach ungleich substituiert ist. Das ist nach einer Umlagerung des Cyclopentadienyldiphosphids in das isomere Diphosphinocyclopentadienid 10a,b gegeben. Eine entsprechende Protonenverschiebung zum Phosphinocyclopentadienid 9 ist auch für $n = 1$ anzunehmen.



Das nicht protonengekoppelte ^{31}P -NMR-Spektrum bestätigt diese Vermutungen, das Singulett für $n = 1$ und der Hochfeldteil des AB-Signals für $n = 2$ sind darin mit einer Kopplungskonstante um 200 Hz zu Dubletts aufgespalten (s. Tab. 4), wie das bei

direkter Bindung eines Protons an den betreffenden Phosphor P_A zu erwarten ist. $^1J_{PH}$ in 9 und 10 hat die für Phosphine übliche Größe. Das $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von 9 belegt das Vorliegen eines phosphino-substituierten Cyclopentadienids.

Abb. 6: $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum einer Reaktionslösung von $(PhP)_5$ und $CpNa[18-6]$ ($Cp^-/PhP = 0.5$) in THF, 25 °C
(*) = Verunreinigung



Als Kronenether-Natriumsalz haben die beiden Diastereomeren 10a, b fast gleich große PP-Kopplungskonstanten. In gleicher Größe wird $^1J_{PP}$ auch für die beiden diastereomeren Diphosphane H-PhP-PhP-H [331] und für die threo/threo-Form des Triphosphans H-PhP-PhP-PhP-H [196] (Tab. 3) gefunden; hier nimmt ein Wasserstoff bzw. eine Phenylphosphinogruppe die Stelle des Cyclopentadienylid-Restes in 10 ein. Offenbar resultiert jeweils eine vergleichbare Population der verschiedenen Konformationen. Bei 10 kann allerdings das Gegenion Einfluß auf das Konformerengleichgewicht nehmen: Mit Bu_4N^+ sind die PP-Kopplungskonstanten der beiden Diastereomeren sehr verschieden (s. Tab. 3). Das häufigere Isomer liegt offenbar vermehrt in der Konformation mit gauche-ständigen freien Elektronenpaaren vor [196]. Sein hoher $^1J_{PP}$ -Wert entspricht denjenigen der beiden häufigeren Isomeren des 1.2.3-Triphenyltriphosphans (Tab. 3).

Alle Kopplungen $^1J_{PP}$ in 11 sind erheblich größer als in 10; sie übertreffen sogar noch etwas die für neutrale Triphenyltriphospholene bislang beobachteten Werte [22] (vgl. auch Abschnitt 10.3.7.3. mit Tab. 33). Wegen der durch den Ringschluß fixierten Konformation der P_3 -Kette hat der Wechsel des Gegenions bei 11 keinen Einfluß auf die Kopplung (s. Tab. 3).

Das zu 9 führende Gleichgewicht ist das erste der Art (A), das auf der Carbanion- und nicht auf der Phosphidseite liegt.



Die Gleichgewichte (B) der nächsten Protonierungsstufe tendieren natürlich noch weiter nach links; ein Cyclopentadienylphosphan lagert dementsprechend nicht ins Ylid um [207] (andere Beispiele für die rechte Seite des Gleichgewichtes (B) sind allerdings beschrieben worden [208]).

Anders als für $n = 1, 2$ beobachtet man für $n = 3$ keine Aufspaltung der ^{31}P -NMR-Signale durch eine $^1J_{\text{PH}}$ - oder $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplung. Die gefundenen ^{31}P -Verschiebungen (Tab. 4) sind andererseits keineswegs mit einem nicht umgelagerten Triphosphid vereinbar. Sie sprechen vielmehr für eine recht ähnliche Umgebung von P_A und P_C , also für die Bindung dieser beiden Phosphoratome an den Cp-Ring im Sinne der Formulierung 11. Die Protonen an den beiden Verknüpfungskohlenstoffatomen sind dabei auf zwei andere einander benachbarte Positionen verschoben. Diese Protonenverschiebung stimmt mit der allgemeinen Erfahrung überein, daß der Wasserstoff an einem phosphinosubstituierten Kohlenstoff acider als an einem unsubstituierten ist [209,210].

In 11 sind folglich ein Cyclopentenid- und ein 1.2.3-Triphospholenring so miteinander kondensiert, daß ein Diphosphinoallyl-anion entsteht. Es bietet zunächst dem Phosphinocyclopentadienid augenscheinlich die günstigere Möglichkeit, die negative Ladung zu verteilen. Bezüglich der ^{31}P -NMR-Verschiebungen stimmt 11 gut mit den 4.5-ungleich-substituierten 1.2.3-Triphenyl-1.2.3-triphospholenen überein (vgl. Tab.33 und [22]). Außer den Signalen von 9, 10 und 11 zeigen die ^{31}P -NMR-Spektren des $(\text{PhP})_5$ -Abbaus bei niedrigen CpNa-Zugaben mit geringer Intensität das A_2B -Signal eines weiteren Produktes 12 (Tab. 4), dessen Identität aber ungeklärt ist.

Dieselben Gleichgewichtsverhältnisse zwischen 9, 10, 11 und $(\text{PhP})_5$ stellen sich auch ein, wenn man $(\text{PhP})_5$ zunächst vollständig zu PhPCN^- abbaut (siehe dazu das folgende Kapitel 6) und daraus das CN^- mit CpNa wieder verdrängt. Das gelingt, weil sich NaCN aus dem System abscheidet (Versuch 12).

Die Anionen 9, 10 und 11 liegen dann mit Bu_4N^+ als Gegenion vor. Von ihren ^{31}P -NMR-Daten (s. Tab 4) reagiert insbesondere J_{AB} von 10 empfindlich auf den Kationenaustausch.

Daß sich die Primärprodukte $(\text{PhP})_n\text{Cp}^-$ durch Verschieben der beweglichen Cp-Protonen zu 9, 10 und 11 stabilisieren können scheint für das Eintreten des Abbaus wesentlich zu sein. Die Pentamethylcyclopentadienid-Anionen $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Li}$ und $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Na}$ reagieren auch in Gegenwart eines geeigneten Kronenethers nicht mit $(\text{PhP})_5$ (Versuch 13).

Tab. 4: ^{31}P -NMR-Verschiebungen und Kopplungen (Hz) der Phosphinocyclopentadienide und -pentenide (in THF bei 25°C). Von den Stereoisomeren ist das stärker vertretene zuerst genannt; Q bezeichnet das gefundene Molverhältnis.

	M^+	δ_{A}	δ_{B}	δ_{C}	1_{JPP}	2_{JPP}	1_{JPH}	2_{JPH}	Q
<u>9x</u>	Na^+ [18]Krone-6- Na^+ Bu_4N^+ [18]Krone-6- Na^+	- 64.6							
<u>9y</u>		- 62.9							
<u>9z</u>		- 62.0							
<u>10ay</u>		- 52.7	- 35.2		AB 185.6		183.5	6	1.5
<u>10by</u>	Bu_4N^+ [18]Krone-6- Na^+ Bu_4N^+ [18]Krone-6- Na^+	- 49.3	- 29.2		AB 186.9		192.0	12	
<u>10az</u>		- 46.3	- 36.5		AB 225.9		183.6	6	1.9
<u>10bz</u>		- 51.7	- 31.1		AB 173.6		198.9	10	
<u>11ay</u>		35.6	3.3	49.0	AB 281.1 BC 273.2	1.0			2.3
<u>11by</u>	Bu_4N^+ [18]Krone-6- Na^+ Bu_4N^+ [18]Krone-6- Na^+	42.7	- 0.5	46.2	AB 277.5 BC 286.9	1.0			
<u>11az</u>		36.0	3.3	48.9	AB 280.6 BC 237.5	1.5			2.8
<u>11bz</u>		42.6	3.0	46.0	AB 277.5 BC 287.0	< 1			
<u>12y</u>		- 10.9	38.9		AB 228.0				

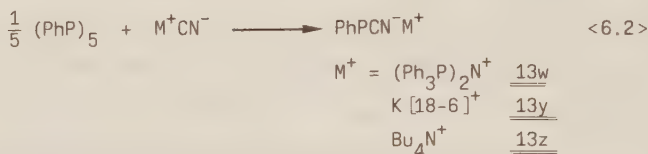
a) Die Zuordnung von P_{A} und P_{C} erfolgt versuchsweise

P(III)-Derivate des Cyclopentadiens haben hinsichtlich der Substituentenwanderung über [1.5]-sigmatrope Umlagerungen [212] und hinsichtlich ihrer Bindung an ein Metallcarbonyl entweder über den Phosphan- oder den Aromatenteil [211,213] immer wieder Beachtung gefunden. Doch wie die bislang bekannten Cyclopentadienylphosphane $\text{CpR}^1\text{R}^2\text{P}$ [207,211] entziehen sich auch die Phosphinocyclopentadienide 9, 10 und 11 Isolierungsversuchen durch Zerfall in polymere Verbindungen.

Ähnlich wie beim CpNa erwartete man vom Natriummalodinitril NaCH(CN)_2 einen für den Abbau von $(\text{PhP})_5$ günstigen Effekt einer [1.2]-Protonenverschiebung. Bei Umsetzungen von $(\text{PhP})_5$ mit NaCH(CN)_2 im Molverhältnis 1:5 (in THF bei 25 °C) bleibt jedoch eine Reaktion aus.



gleiche Intensität. Durch Reaktion mit quartären Ammonium- und Phosphoniumcyaniden lassen sich die entsprechenden Phenylcyanphosphide 13w und 13z präparativ gewinnen (Versuch 16-18).



Die Reaktion sollte ähnlich wie beim S_8 -Abbau [37] durch eine nucleophile Ringöffnung eingeleitet werden und über einen stufenweisen Kettenabbau weiterlaufen. Die dabei zu erwartenden Zwischenstufen reagieren offenbar (wie beim S_8 -Abbau) schneller weiter als sie gebildet werden. Anders als bei den im vorstehenden Abschnitt beschriebenen Reaktionen wird nur die Endstufe des Cyclophosphanabbaus erhalten. Längerkettige Zwischenprodukte werden nicht einmal spektroskopisch nachgewiesen.

^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektren: Bei Verbindungen des zweifachkoordinierten Phosphors läßt sich die ^{31}P -Verschiebung meist additiv zusammensetzen [219]. So liegt auch der $\delta^{31}\text{P}$ -Wert für 13 mit $\delta = -109$ ziemlich genau in der Mitte zwischen den Werten der gleichsubstituierten Vertreter Ph_2P^- ($\delta = 0$ bis -29) [192], [35,220,221] und $\text{P}(\text{CN})_2^-$ ($\delta = -193$) [218,223]; $\delta^{31}\text{P}$ ändert sich weder mit dem Gegenion M^+ noch mit dem Lösungsmittel (THF, Dioxan) signifikant. In den ^{13}C -Verschiebungen und in den $^{31}\text{P}^{13}\text{C}$ -Kopplungen schließt sich 13 den entsprechend ungemischt substituierten Phosphiden an (Tab. 6). Der in der Verschiebung des para-Kohlenstoffatoms zum Ausdruck kommende Effekt des Phosphidphosphors entspricht etwa dem einer Aminogruppe [224].

Tab. 6: ^{31}P - und ^{13}C -Verschiebungen und J_{PC} bzw. J_{PH} -Kopplungen in Hz von 13 im Vergleich mit denen von Ph_2PLi und $\text{P}(\text{CN})_2^- \text{K}[18-6]^+$

	M^+	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^{13}\text{C}$	J_{PC}	J_{PH}	[Lit.]
<u>13w</u> PhPCN^-	$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}^+$	-108.7 ^b				
<u>13y</u> PhPCN^-	$\text{K}[18-6]^+$	-109.7 ^b				
<u>13z</u> PhPCN^-	Bu_4N^+	-109.5 ^b				
		-110.9 ^a	i 152.9 ^a o 127.4 m 126.5 p 118.0 CN 138.7	47.7 22.1 6.1 <1.0	155.9 155.9	
Ph_2P^-	Na^+	- 24.4 ^b	i 158.3 ^b o 129.9 m 127.6 p 118.8	52.2 17.7 5.0 <1.0		[220]
$\text{P}(\text{CN})_2^-$	$\text{K}[18-6]^+$	-193.6 ^b	CN 132.1 ^c	106.2		[218]

a) in Dioxan gemessen

b) in THF gemessen

c) in CDCl_3 gemessen

Bereits früher wurde die Darstellung von $\text{PhPCN}^- \text{Et}_4\text{N}^+$ beschrieben [225]. Der dort eingeschlagene Weg schließt sich an die Bildung von $\text{P}(\text{CN})_2^-$ durch Umsetzung von $\text{P}(\text{CN})_3$ mit CN^- an [226]. Das aus Phenyldicyanphosphan und Tetraethylammoniumcyanid in CH_2Cl_2 als Reaktionsmedium entstehende Produkt zeigt jedoch eine Verschiebung von $\delta^{31}\text{P}$: 61.3 [225], die sicher außerhalb des für PhPCN^- in Betracht zu ziehenden Bereichs liegt. Wie anschließend gezeigt, ist PhPCN^- in CH_2Cl_2 nicht beständig. Wird dagegen die gleiche Umsetzung mit Bu_4NCN in THF durchgeführt, so liefert auch sie ein Produkt mit $\delta = -109$, das 13z entspricht (Versuch 19).



6.2. Molekülstruktur von $[\text{Ph}_3\text{P}-\text{N}=\text{PPh}_3][\text{PhPCN}^-]$ (13w)

Die Röntgenstrukturuntersuchung wurde von G. HUTTNER durchgeführt [227]. Dazu wurde ein orangeroter Kristall von 13w röntgenographisch bestimmt.

Kristalldaten: $\text{C}_{43}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{P}_3$, $M = 672$, Kristallgröße $0.3 \times 0.3 \times 0.5$ mm, monoklin, Raumgruppe Cc, $Z = 4$, $a = 1536(1)$, $b = 1649(2)$, $c = 1501(1)$ pm; $\beta = 111.32(6)^\circ$, $V = 3540 \cdot 10^6$ pm³, $F_{000} = 1408$, $d_{\text{ber}} = 1.26$ g/cm³, $\mu_{\text{Mo-K}\alpha} = 2.1$ cm⁻¹.
(Datensammlung: Syntex P_3 -Diffraktometer, -25°C , $2 < 2\theta < 42^\circ$, ω -Scan, $\Delta\omega 1^\circ$, $2 < \omega < 29.3^\circ$ min⁻¹).

Die Lösung erfolgte über direkte Methoden (SHELXTL) mit 1753 beobachteten unabhängigen Reflexen ($I \geq 2\sigma$) und der Verfeinerung: Isotrop, $R_1 = 0.068$, $R_2 = 0.077$. Bei der Meßtemperatur von -25°C ließen sich nicht genügend Daten für eine anisotrope Verfeinerung erhalten. Die Standardabweichungen für Abstände und Winkel sind dementsprechend groß. Tab. 7 enthält die Strukturparameter.

Die Struktur von Kation und Anion sowie ausgewählte Bindungslängen sind in Abb. 7 und 8 wiedergegeben. In anderen Salzen wurde für das Kation früher ein PNP-Winkel von 135° – 143° , ausnahmsweise 180° gefunden [228]. Das Kation in 13w entspricht mit einem PNP-Winkel von 138° dem Regelfall. Im Anion interessierte das Wechselspiel der beiden Substituenten, von Phenyl- und Cyanidrest, mit dem verknüpfenden Phosphor. Zum Vergleich bieten sich die Strukturen von [18]Krone-6-Kalium- und [18]Krone-6-Natriumdicyanphosphid [218,229], von Diphenylphosphid [230] und von 2-(Cyanphosphiniden)-1,3-dimethylbenzimidazolidin [231] an. Beim letzteren liegt die Cyangruppe, anders als in 13w (wahrscheinlich wegen der sterischen Hinderung), nicht in der Ringebene; beim Ph_2P^- sind ebenfalls die Phenylringebenen gegeneinander verdreht.

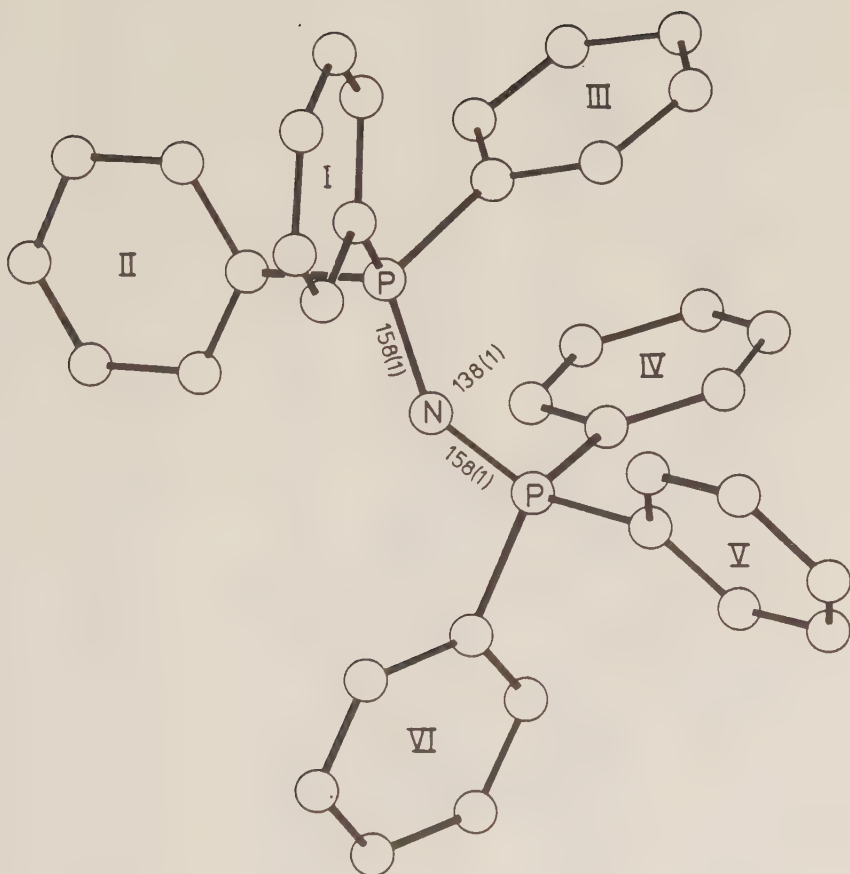


Abb. 7: Struktur des Kations $\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3^+$ in 13w mit PN-Bindungslängen (pm) und NPN-Winkel ($^\circ$).

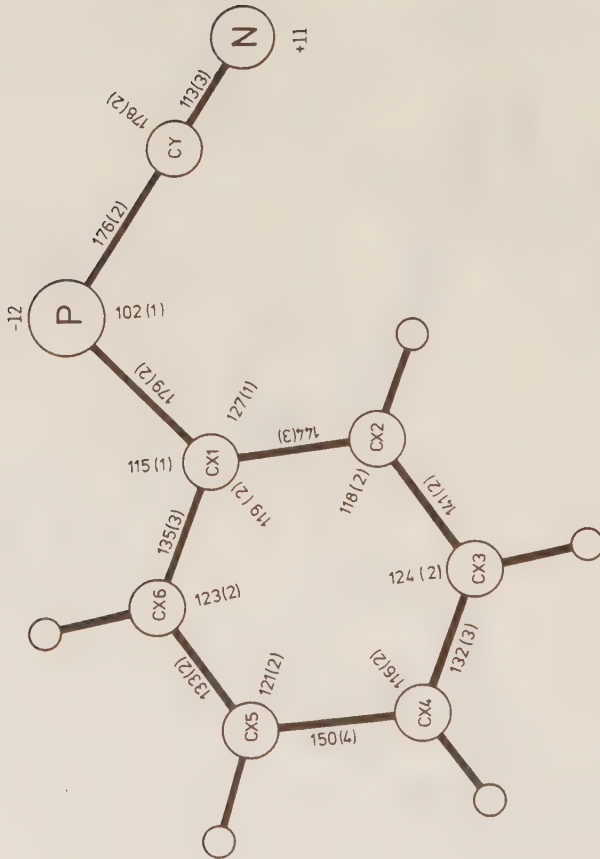


Abb. 8: Struktur des Anions PhPCN^- in $13w$ mit Bindungslängen (pm) und Winkeln, sowie mit den Abweichungen (in pm) von P und N aus der besten Molekülebene (alle übrigen Abweichungen von der Ebene < 5 pm)

Tab. 7: Strukturparameter von 13w

(Die Zahlen in Klammern bezeichnen die Standardabweichung in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle; die Numerierung der Atome entspricht den Abbildungen).

Atom	x/a	y/b	z/c	U
P1	0.6973	0.0774(3)	0.2668	0.031(1)
C2	0.5988(8)	0.0969(7)	0.0739(8)	0.035(3)
C3	0.570(1)	0.144(1)	-0.011(1)	0.050(5)
C4	0.6020(9)	0.2220(8)	-0.0116(9)	0.044(3)
C5	0.663(1)	0.2562(9)	0.069(1)	0.037(4)
C6	0.6922(8)	0.2117(7)	0.1530(8)	0.035(3)
C1	0.6603(8)	0.1324(7)	0.1553(8)	0.037(3)
C8	0.516(1)	0.074(1)	0.261(1)	0.040(4)
C9	0.448(1)	0.083(1)	0.301(1)	0.048(5)
C10	0.470(1)	0.110(1)	0.389(1)	0.052(5)
C11	0.564(1)	0.1267(8)	0.449(1)	0.054(4)
C12	0.631(1)	0.1188(9)	0.4091(9)	0.051(4)
C7	0.608(1)	0.0906(9)	0.315(1)	0.032(4)
C14	0.7578(9)	-0.0509(8)	0.1870(8)	0.038(3)
C15	0.764(1)	-0.1327(9)	0.167(1)	0.057(4)
C16	0.715(1)	-0.1904(9)	0.198(1)	0.055(4)
C17	0.662(1)	-0.169(1)	0.242(1)	0.062(5)
C18	0.651(1)	-0.087(1)	0.264(1)	0.043(4)
C13	0.698(1)	-0.029(1)	0.235(1)	0.036(4)
P2	0.8914(2)	0.0767(3)	0.4040(2)	0.032(1)
C21	0.832(1)	-0.0484(8)	0.4848(9)	0.048(4)
C22	0.8219(9)	-0.1285(8)	0.5053(9)	0.045(3)
C23	0.864(1)	-0.1873(8)	0.479(1)	0.051(4)
C24	0.924(1)	-0.169(1)	0.424(1)	0.056(5)
C25	0.934(1)	-0.088(1)	0.402(1)	0.049(5)
C20	0.887(1)	-0.0275(9)	0.432(1)	0.029(4)
C27	0.9529(9)	0.1235(8)	0.2602(9)	0.043(3)
C28	0.923(1)	0.1361(9)	0.223(1)	0.054(4)
C29	1.111(1)	0.1165(9)	0.269(1)	0.044(4)
C30	1.140(1)	0.086(1)	0.362(1)	0.051(5)
C31	1.072(1)	0.072(1)	0.402(1)	0.049(5)
C26	0.978(1)	0.0905(9)	0.350(1)	0.029(4)
C33	0.992(1)	0.0913(9)	0.6006(9)	0.051(4)
C34	1.026(1)	0.1323(9)	0.685(1)	0.040(4)
C35	0.9980(9)	0.2103(8)	0.6890(9)	0.044(3)
C36	0.937(1)	0.249(1)	0.608(1)	0.049(5)
C37	0.9032(9)	0.2089(8)	0.5207(9)	0.042(3)
C32	0.9309(8)	0.1292(7)	0.5170(8)	0.030(3)
N1	0.794(1)	0.1117(5)	0.336(1)	0.035(2)
P3	0.3895(4)	-0.0817(3)	0.0924(4)	0.075(1)
CY	0.367(1)	-0.115(1)	0.193(1)	0.079(6)
N2	0.355(1)	-0.137(1)	0.259(1)	0.103(5)
CX2	0.245(1)	0.030(1)	0.094(1)	0.063(4)
CX3	0.190(1)	0.0983(9)	0.053(1)	0.062(4)
CX4	0.194(1)	0.138(1)	-0.022(1)	0.089(6)
CX5	0.268(1)	0.109(1)	-0.058(1)	0.092(6)
CX6	0.324(1)	0.0477(9)	-0.016(1)	0.063(4)
CX1	0.314(1)	0.005(1)	0.056(1)	0.062(4)

Tab. 8: Gefundene und nach ST0-3G berechnete Strukturparameter von $\text{PhPCN}^- \text{PNP}^+ (13\text{w})$ und die vergleichbarer Verbindungen.
(Abstände in pm, Winkel in ($^\circ$), E = P, S)

	M^+	$^4 \text{ CEC}$	$^4 \text{ ECN}$	$d_{\text{E-C}_{\text{Ar}}}$	$d_{\text{E-CN}}$	$d_{\text{C}\equiv\text{N}}$	Dieder- winkel	[Lit.]
	$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}^+$	101.9(1)	178.4(2)	178.6(2)	175.8(2)	112.9(3)	4.0	
	$\text{Li}[12-4]^+$	105.2(2)	-	181.1(4) 180.4(4)	-	-	43.4	[230]
NC-P-CN^-	$\text{K}[18-6]^+$	95.2(6)	174.5(11) 171.1(11)	-	169.1(10) 166.5(11)	114.7(15) 113.5(16)	-	[218]
	-	101.8(5)	165.2(17)	177.1(5)	168.0(13)	114.1(23)	a	[219]
$\text{Ph-N}_2\text{-S-CN}$	-	97	148	168 (2)	189 (2)	120 (3)	b	[232]
für PhPCN^- nach ST0-3G berechnet		98.4	174.9	178	177	116		[233]

a) nicht koplanar, aber kein Wert angegeben; b) nicht angegeben

Nach Optimierung aller Bindungsparameter im STO-3G-Verfahren [233] zeigt der Vergleich (s. Tab. 8) mit den aus der Strukturbestimmung ermittelten Bindungsabständen und -winkeln eine gute Übereinstimmung.

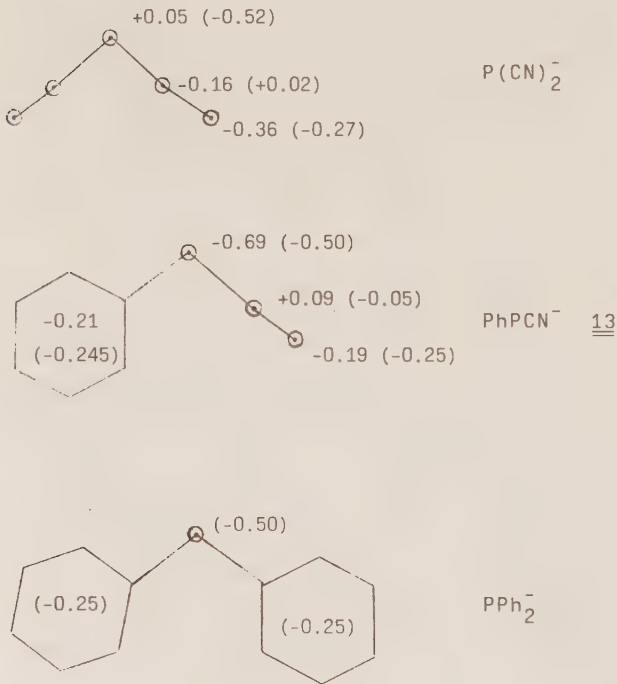
Man sollte nun erwarten, daß im PhPCN^- der Phenylrest relativ wenig von der Phosphidladung übernimmt und damit mehr dem Cyanidrest zur Delokalisierung überläßt als in den Vergleichsverbindungen. Dies würde dann zu einer kürzeren PC- und zu einer längeren CN-Bindung führen. Statt dessen wird umgekehrt $d_{\text{P-CN}}$ eher größer und d_{CN} kleiner gefunden als in den Vergleichsfällen. Der Abstand $d_{\text{P-Ph}}$ ist mit 178.6 pm marginal kürzer als in Phenylphosphanen (182 - 184 pm) [234]. Zusammengekommen legen die Abstandsverhältnisse nahe, Phenylcyanphosphid als "Cyanidkomplex des Phenylphosphinidens" aufzufassen. Diese Betrachtungsweise paßt gut zu der leichten Abspaltbarkeit von CN^- , wie sie bei den nachfolgend beschriebenen Reaktionen (s. dazu Abschnitt 6.3.) mit Elektrophilen beobachtet wird.

Das zu 13 isoelektronische Phenylthiocyanat PhSCN ist strukturell noch nicht untersucht, wohl dagegen ein Derivat, das Azobenzol-2-thiocyanat [232]. Bemerkenswerterweise hat man auch hier unerwartete Abstandsverhältnisse gefunden, nämlich eine ungewöhnlich kurze S-C(Aryl)-Bindung. Sie führt dazu, einen "etwas ionischen Charakter der S-CN-Bindung" zu vermuten [235], ganz im Sinne des oben für PhPCN^- Gesagten.

Die nach CNDO/2 berechneten Nettoladungsdichten [236] zeigen für P(CN)_2^- , PPh_2^- und PhPCN^- eine symmetrische Verteilung, wo-

bei sich die Hälfte der negativen Ladung auf dem Phosphoratom vereint. Nach STO-3G [233] errechnen sich für PhPCN^- aber Nettoladungsdichten, die belegen, daß die anionische Ladung nicht so weit vom Phosphor auf die Substituenten übergegangen ist, wie es sich vergleichsweise für das Dicyanphosphid darstellt [229] (s. Abb. 9).

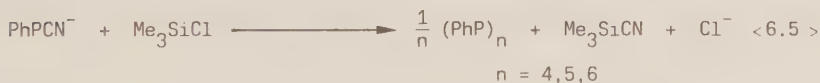
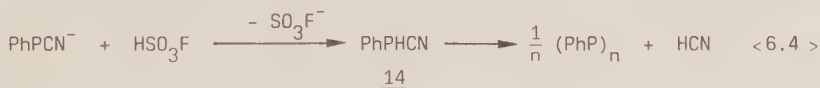
Abb. 9: Nettoladungsdichten für $\text{P}(\text{CN})_2^-$, PhPCN^- und PPh_2^- wie sie aus der STO-3G-(CND0/2-) Rechnung erhalten werden.



6.3. Reaktionen vom Phenylcyanphosphid (13z):

Darstellung von Alkyl(phenyl)cyanphosphanen und Alkyl-(phenyl)phosphanoxiden

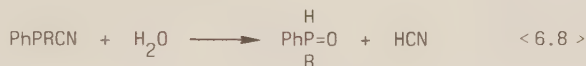
Mit basischen oder schwach sauren protischen Reagenzien wie Diethylamin oder Phenol reagiert 13z nicht. Bei der Hydrolyse entsteht durch Disproportionierung PhPH_2 . Um eine Protonierung ohne Solvolyse zu bewirken wurde 13z mit Fluorsulfonsäure umgesetzt. Das dabei entstehende Phenylcyanphosphan 14 zerfällt jedoch sofort im Sinne der Umkehrung der Bildungsreaktion <6.2> . Auch die Umsetzung mit Trimethylchlorsilan liefert nur ein Gemisch der Phenylcyclophosphane $(\text{PhP})_n$. Dabei hat das Tetramere $(\text{PhP})_4$ einen weitaus höheren Anteil (50 %) als in der sich nach Tagen einstellenden Gleichgewichtsmischung (5 %) (s. dazu auch Abschnitt 2.4.) (Versuch 20 und 21).



Mit Schwefel reagiert 13z zum Phenylcyandithiophosphinat 15. Wie bei der Überführung von $\text{P}(\text{CN})_2^-$ in $\text{PS}_2(\text{CN})_2^-$ oder von $[(\text{Ph}_2\text{P}(\text{O}))_2\text{P}]^-$ in $[(\text{Ph}_2\text{P}(\text{O}))_2\text{PS}_2]^-$ [237] läßt sich hier die Stufe, in der nur ein Schwefelatom angelagert ist, das Phenylcyanthiophosphinit $\text{PhP}(\text{S})\text{CN}^-$, nicht fassen (Versuch 22a). Zum Vergleich wurde 15 aus Phenylperthiophosphonsäureanhydrid und Tetrabutylammoniumcyanid dargestellt (Versuch 22b).

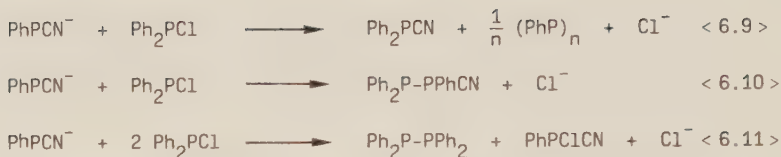
Trotzdem eröffnet sich damit ein variationsfähiger Zugang zu gemischtsubstituierten Cyanphosphanen (und Folgeprodukten), von denen bislang nur 16a und 16b an anderer Stelle beschrieben wurden [240].

Die Hydrolyse der Alkyl(phenyl)cyanphosphane 16 liefert Alkyl(phenyl)phosphanoxide 17 (Versuch 24). Hierbei wird das zum $(\text{PhP})_5$ -Abbau benötigte Cyanid wieder freigesetzt. Wird es im Kreise geführt, sollte sich auf die Reaktionsfolge <6.2>, <6.7> und <6.8> eine wirtschaftliche Synthese für 17 gründen lassen.



17 a - e, 1

Auch gegenüber Diphenylchlorphosphan zeigt 13 die beiden bei der Alkylierung besprochenen Reaktionsweisen, deren Verhältnis sich durch die Bedingungen nur wenig beeinflussen läßt. Zum überwiegenden Teil entsteht Diphenylcyanphosphan [241] und ein Gemisch der Phenylcyclophosphane, in dem zunächst anteilmäßig das Tetramere $(\text{PhP})_4$ vorherrscht (vgl. dazu <6.5> und Abschnitt 2.4.). Zum geringeren Teil entsteht unter P-P-Verknüpfung nach <6.10> P,P,P'-triphenyl-P'-cyandiphosphan $\text{Ph}_2\text{P}-\text{PPhCN}$. Daneben beobachtet man in wechselnden Mengen Tetraphenyldiphosphan und Phenylchlorcyanphosphan $\text{PhP}(\text{CN})\text{Cl}$, die wahrscheinlich durch eine Reaktion <6.11> der Komponenten entstehen (Versuch 25).



NMR-Daten: Abgesehen vom Phosphor und vom ipso-Kohlenstoff reagiert vor allem der para-Kohlenstoff auf die Alkylierung des Phosphors und signalisiert ein Erlöschen des mesomeren Effektes. Die in Tab. 10 zusammengestellten Werte zeigen, daß der Cyanid-Kohlenstoff mit der ^{13}C -Verschiebung wie auch mit der $^1\text{J}_{\text{PC}}$ -Kopplung die Elektronendichte am Phosphor empfindlich und verläßlich widerspiegelt. Die aus Tab. 9 neu hinzugekommenen Werte ordnen sich dabei zwanglos ein. Die Vertreter 16b und 16e belegen durch die im ^1H -NMR-Spektrum beobachtbare Diastereotopie der beiden Methylenprotonen die erwartete pyramidale Struktur des Phosphors. Immerhin konnte die Cyangruppe bewirken, daß die Inversionsbarriere für 16 gegenüber anderen Phosphanen abgesenkt ist. Jedoch beobachtet man für die CH_2 -Protonen in 16e auch bei 185 °C noch den AB-Teil eines ABX-Systems ohne deutliche Verbreiterung. Selbst bei dieser Temperatur bleibt die Inversion also noch langsam. Schon früher hat MISLOW darauf hingewiesen, daß die Cyangruppe offenbar nur einen vergleichsweise kleinen Einfluß auf die Inversion am Phosphor ausübt [242].

Tab. 9: ^{31}P -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Alkyl(phenyl)cyanphosphane 16a - i sowie der daraus durch Verseifung erhaltenen Alkylphenylphosphanoxide PhPR(O)H 17a - e, i

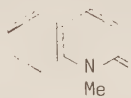
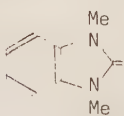
R	$\delta^{31}\text{P}^a$		$^1\text{J}_{\text{PH}}$ (Hz) ^a	$\delta^1\text{H}/\text{J}_{\text{PCH}}/^2\text{J}_{\text{HH}}$ (Hz) ^b		$\delta^{13}\text{C}/\text{J}_{\text{PC}}/^1\text{J}_{\text{CH}}$ (Hz) ^b
	PhPRCN <u>16</u>	PhPR(O)H <u>17</u>	PhPR(O)H <u>17</u>	PhPRCN <u>16</u>	PhPR(O)H <u>17</u>	PhPRCN <u>16</u>
<u>a</u> Me	-49.9 -47.7 ^b	23.0 ^b	479.3	1.7 / 5.4	13.6 ¹ [243]	α 11.3/10.3/133.5 λ 130.3/ 5.7/ d o 132.3/21.4/155.5 m 129.1/ 8.1/162.1 p 129.3/ < 1 /161.3 CN 122.6/ 3.3/ f
<u>b</u> Et	-32.7	36.2	473.1	α 1.96/ 1.5/ c β 1.06/ 6.4/7.4		α 21.1/ 8.8/123.1 β 9.9/ 9.5/ 33.4 λ d o 132.9/21.2/159.6 m 129.1/ 8.8/157.5 p 130.5/ < 1 /159.8 CN 121.5/71.8/ g
<u>c</u> Bu	-37.8	29.8	479.2			
<u>d</u> C ₆ Hex	-25.6	38.5	470.0			
<u>e</u> Bz1	-34.9 ^b	24.0	469.3	3.27/8.7 3.30/3.2/ 9.3	3.46(*) 3.37/1 5/10	α 35.3/15 o 132.9/21.9 λ , m , p : d CN 121.2/72.3
<u>f</u> CH ₂ COMe	-54.0					
<u>g</u> CH ₂ COOEt	-54.0					
<u>h</u> CH ₂ Cl	-44.4			1.6/14.6		
<u>i</u> CH ₂ CH ₂ /2	-45.8(*) 67 -46.0(*) 33	14.0(*) 90 14.1(*) 10	543.3 494.4	/14.6	/11.5(*) /26.5(*)	

(*) Diastereomere (prozentualer Anteil)

a) in THF; b) in CDCl₃; c) diastereotope CH₂-Protonen wegen Signalüberlagerung unsicher; d) überlagert

e) $^2\text{J}_{\text{CH}} = 7.3$ Hz; f) $^3\text{J}_{\text{CPCH}} = 6.1$ Hz; g) $^3\text{J}_{\text{CPCH}} = 5.9$ Hz; λ) aus ^{31}P - NMR-Spektrum entnommen

Tab. 10: $\delta^{13}\text{C}$ - und $^1\text{J}_{\text{PC}}$ (in Hz)-Daten für den Cyankohlenstoff in $\text{R}^1\text{R}^2\text{PCN}$

R^1	R^2	$\delta^{13}\text{C}$	$^1\text{J}_{\text{PC}}$	[Lit.]
CN	CN	111.7	60.1	[171]
CN	Ph	113.7	60.9	[231]
CN	MeCOCH_2	113.9	65.7	[171]
CN	Me	114.8	66.6	[171]
CN	NMe_2	116.5	74.9	[231]
<u>16b</u> Ph	Et	121.5	71.8	
<u>16e</u> Ph	Bzl	121.2	72.3	
<u>16a</u> Ph	Me	122.6	73.3	
		127.2	102.5	[171]
		128.0	100.7	[171]
Na[18-6]	CN	132.8	104.9	[171]
<u>13z</u> Bu_4N	Ph	138.9	103.1	

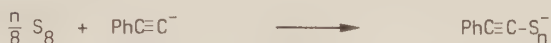
7.2. Umsetzung von (PhP)₅ mit ungesättigt-heterosubstituier- ten Carbanionen

Das Cyanidion kann sowohl als Pseudohalogenidion als auch als Anion des Ameisensäurenitrils angesprochen werden. So sollte auch ein Salz des Ameisensäureamids, das Dimethylcarbamoyl-lithium [247] als Nucleophil gegenüber (PhP)₅ tauglich sein. Dieses bietet wie das Mehrfachbindungssystem des Cyanids eine Delokalisierungsmöglichkeit und sollte nach der Umsetzung mit (PhP)₅ ein dem Allylanion analoges delokalisierte System ausbilden. Auch die Umsetzung von (PhP)₅ mit dem Lithiumdiazocessigsäureethylester [248] schließt sich diesen Überlegungen an. In beiden Fällen bleibt aber eine Reaktion mit dem (PhP)₅ aus (Versuch 27, 28).



7.3. Umsetzung von (PhP)₅ mit Acetylidionen

Die Umsetzung von S₈ mit Natriumphenylacetylid führt in Abhängigkeit von der zugesetzten Nucleophilmenge zu Gemischen von Sulfanderivaten unterschiedlicher Kettenlänge PhC≡C-S_n⁻ (mit n ≥ 2) und erst mit hohem Acetylidüberschuß quantitativ zum Thioacetylid PhC≡C-SNa [182].



Daher sollte auch die Verwendung des zum CN⁻ isosteren Acetylidions gute Chancen für einen Abbau von (PhP)₅ bieten.

Setzt man (PhP)₅ in THF mit Natrium- bzw. Lithiumacetylid (als Suspension in Xylol bzw. THF) unter Zusatz von Kronenether um, so erfolgt ein vollständiger Umsatz des Cyclophosphans (Versuch 29, 30). Die ³¹P-NMR-Spektren nach eintägiger Reaktion zeigen jedoch, daß der Abbau zu einem unübersichtlichen Produktgemisch führt. Trennt man aber nach 30 min das Acetylid ab, so ist im ³¹P-NMR-Spektrum des Filtrats (neben ca. 70 - 90 % unumgesetztem Cyclophosphan) nur ein Produkt auszumachen. Statt eines Hochfeldsignals für das erwartete Phenylethynylphosphid beobachtet man das A₂B-System des 1.2.3-Triphenyl-1.2.3-triphosphol-4-ens 58k [21](s. Tab. 33). Vermutlich cyclisiert das aus dem Abbau hervorgehende Ethynyltriphosphid und übernimmt (vom Lösungsmittel oder vom gelösten Acetylen) ein Proton.



R = H 58k

R = Ph 58d²

Das als Endstufe des Abbaus erwartete Ethinylphenylphosphid 19 wird nicht beobachtet. Bei der Umsetzung von $(\text{PhP})_5$ und von PhPCN^- 13 mit dem Ethylendiaminkomplex des Lithiumacetylids (Versuch 31) findet man jedoch mit 6 - 7 % der Gesamtintensität ein ^{31}P -NMR-Hochfeldsignal ($\delta = -87$), das 19 zuzuordnen ist (PhPCN^- : $\delta = -109$).



Mit Lithiumphenylacetylid entsteht aus $(\text{PhP})_5$ zu etwa 70 % Ethinylphosphid 20 ($\delta = -97$) und zu 30 % das Triphospholen 58d².

8. (PhP)₅-Abbau mit Alkalidialkylamiden und Kaliumalkoholaten

8.1. Abbaugleichgewichte

Sekundäre Phosphane RPHX mit einem elektronegativen Substituenten X sind im allgemeinen instabil gegen eine Abspaltung von HX [250]. Dementsprechend können etwa Dialkylamino-phenylphosphane nicht umgekehrt nach <8.1> aus Pentaphenylcyclopentaphosphan und einem Dialkylamin gewonnen werden (Versuch 34) [251].



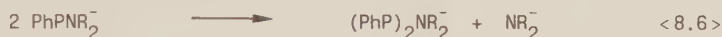
Dagegen sollten Alkalidialkylamide durchaus auf (PhP)₅ einwirken und es nach <8.2> abbauen können. Abbaugleichgewichte dieser Art mit Alkaliorganen ([35] und Kap. 5) und Alkaliphosphiden [36] sind lange bekannt; mit weichen Anionbasen wie CN⁻ gestalten sie sich besonders einfach, indem hier das Gleichgewicht mit n = 1 vorherrscht (s. Kap. 6). Mit einem Dialkylamid würde die Endstufe eines Abbaus nach <8.2>, d.h. das Produkt bei n = 1 ein Dialkylamino-phenylphosphid PhPNR₂⁻ darstellen. Bislang ist ein Anion dieser Art (R = Et) nur als W(CO)₅-Komplex beschrieben worden [222].



Setzt man einer Lösung von $(\text{PhP})_5$ in THF kleine Mengen von Lithiumdiethyl- oder -diisopropylamid LiNR_2 ($\text{R} = \text{Et}, {}^1\text{Pr}$) zu, so findet man, daß das ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Signal von $(\text{PhP})_5$ gegenüber einem unbeteiligten Vergleichssignal stark an Intensität verliert, ohne daß dem zunächst im gleichen Maß Produktsignale gegenüberstehen (Versuch 35, Tab. 11a). Bei Zugaben von 0.1 mol NR_2^- je PhP-Einheit und mehr treten ein ABC- und ein AB-Signal (Tab. 12) auf und nehmen rasch an Intensität zu (Versuch 35). Sie sind einem Dialkylaminotri- und -diphosphid $(\text{PhP})_3\text{NR}_2^-$ bzw. $(\text{PhP})_2\text{NR}_2^-$ zuzuordnen, die nach den Gleichungen <8.3> und <8.4> entstehen. Diesen vorgelagert sind offenbar Gleichgewichte <8.2> mit $n > 3$, die zu längerkettigen Aminophosphiden führen, die spektroskopisch jedoch nicht wahrgenommen werden. Ergänzt man ihren Anteil aufgrund der beobachteten Abnahme von $(\text{PhP})_5$, so ergibt sich aus den Signalintensitäten der ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren die Verteilung der PhP-Einheiten, wie sie Abb. 10 zeigt. Der Anteil von $(\text{PhP})_3\text{NR}_2^-$ durchläuft dazu beim NR_2^-/PhP -Verhältnis von etwa 0.5 ein Maximum und nimmt dann zugunsten des Anteils von $(\text{PhP})_2\text{NR}_2^-$ ab. Bei einem NR_2^-/PhP -Verhältnis = 1, d.h. beim molaren Überschuß an LiNR_2 gemessen an <8.4> macht der Anteil von $(\text{PhP})_2\text{NR}_2^-$ mit Diethylamid 87 %, mit Diisopropylamid 79 %, mit Tetramethylpiperidid und mit Morpholid 100 % aus (s. dazu Abb. 10a; b, Versuch 35).

Das bemerkenswerteste Ergebnis dieser Untersuchung ist das Fehlen eines Aminomonophosphids PhPNR_2^- als Abbauprodukt. Die Diagramme (Abb. 10a, b) machen deutlich, daß sich dem Gleichge-

wicht <8.4> kein weiteres <8.5> anschließt, das zu einem solchen führen würde. Offenbar liegt das Gleichgewicht <8.6>, das man aus <8.4> minus zweimal <8.5> bilden kann, weit auf der rechten Seite und läßt sich auch durch einen mehrfachen Amid-Überschuß nicht erkennbar nach links verschieben.



Es darf gefolgert werden, daß Dialkylaminomonophosphide allgemein instabil sind gegen einen Zerfall im Sinne von <8.6>. Damit wird es verständlich, warum es auf sonst verlässlichen Wegen nicht gelingt, Dialkylaminophosphide darzustellen; z.B. bildet sich $(^1\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P}^-$ weder aus $(^1\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PH}$ und Butyllithium, noch aus $(^1\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PCl}$ und Kalium [252].

<8.6> kann als Substitutionsreaktion [256] betrachtet und seine Gleichgewichtslage als Basenpräferenz des PhP-Zentrums gedeutet werden: Ein Aminophosphid-Ion verdrängt nucleophil an einem zweiten ein Amidion und bildet als weicherer Donor mit dem weichen Phenylphosphiniden den stabileren Donor-Akzeptorkomplex. Bei der Einwirkung von Kaliummetholat oder -tert.butylat KOR ($\text{R} = \text{Me}, {}^t\text{Bu}$) in THF setzt sich $(\text{PhP})_5$ nach <8.7> mit Alkoxydiphenyldiphosphiden $(\text{PhP})_2\text{OR}^-$ 23 (s. Tab. 12) ins Gleichgewicht (Versuch 36). Im Unterschied zu den LiNR_2 -Umsetzungen fehlen hier Anzeichen für die Beteiligung von Tri- und höhermolekularen Phosphiden.



Ein Alkoxyphenylmonophosphid PhP-OMe^- ist nur als (nicht isolierbarer) W(CO)_5 -Komplex bekannt [281].

Abb. 10a

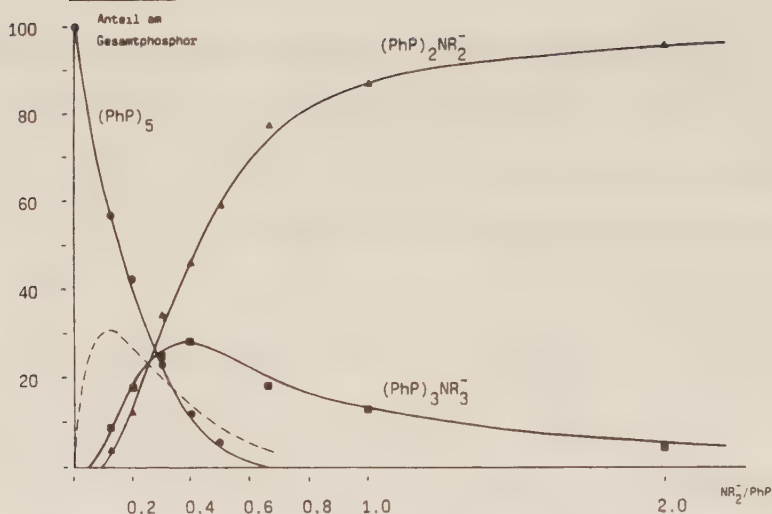


Abb. 10b

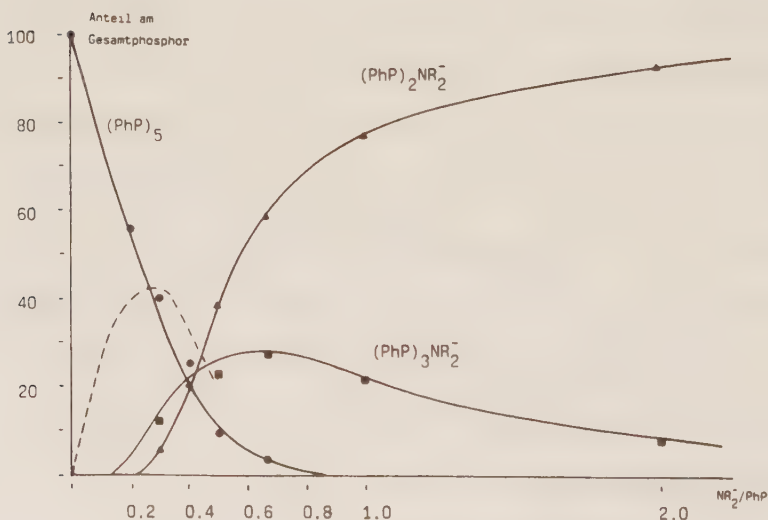
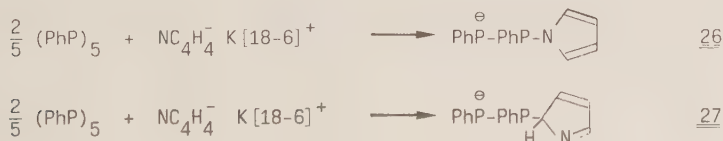


Abb. 10: Verteilung der PhP-Einheiten bei der Umsetzung von (PhP)₅ mit LiNR₂ (a: R = Et, b: R = ¹Pr) auf die Di- und Triphosphide (PhP)₃NR₂⁻ 21 und (PhP)₂NR₂⁻ 22 wie sie sich aus den Intensitäten der ³¹P-NMR-Signale ergibt. Der gestrichelt eingezeichnete Anteil von (PhP)_nNR₂⁻, n > 3 ist aufgrund der anfänglichen Abnahme des (PhP)₅-Signals ergänzt.

Eine Sonderstellung unter den verwendeten Amiden besitzt das Pyrrol-Anion. Es kann sowohl als Imin-Derivat (A) über das Stickstoffatom als auch als Carbanion (B) am α -Kohlenstoffatom nucleophil angreifen. Bei der Alkylierung des Pyrrol-Anions werden in Abhängigkeit vom Ionenradius des Kations mit $M = \text{Li}^+$, Mg^{2+} C-Alkylierungen in der 2-Position, mit $M = \text{K}^+$, Na^+ N-Alkylierungen gefunden [260].

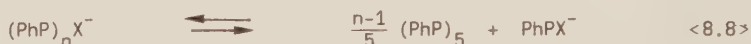


Beim Zusammengeben von Cyclophosphan, Pyrrol-Kalium und [18]Krone-6 entsteht beim PhP/Pyrrol-K[18-6]-Verhältnis von 1:1 in THF nach dem Erwärmen eine kräftig rotorange gefärbte Lösung (Versuch 40). Das Cyclophosphan hat dabei vollständig abreagiert. Kurz nach der Zugabe des Nucleophils (3 h) zeigt das ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei AB-Systeme, 26 (zu 25 %) und 27 (zu 49 %). Dem kinetisch kontrollierten Produkt 26 wird auf Grund seines verbreiterten Tieffeldsignals (Bindung von Phosphor an Stickstoff) und seiner ^{31}P -NMR-Daten ($\delta_{\text{A}} = -36.2$, $\delta_{\text{B}} = 97.5$, $J_{\text{AB}} = 388$ Hz) eine Aminophosphidstruktur zugeordnet (vgl. Tab. 12). Das Signal von 26 ist nach 3 Tagen verschwunden. Nunmehr bildet 27 eindeutig das Hauptprodukt (zu 63 %). Das Signal von 27 wird einem durch C-Angriff entstandenen Diphosphid zugeschrieben.



Der $(\text{PhP})_5$ -Abbau durch unterschiedliche Anionbasen X^- läßt sich sich am besten anhand des Gleichgewichtes <8.8> vergleichen.

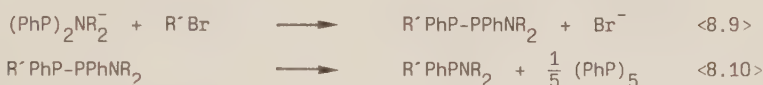
Es ergibt sich mit X statt NR_2 aus <8.5> minus <8.2>:



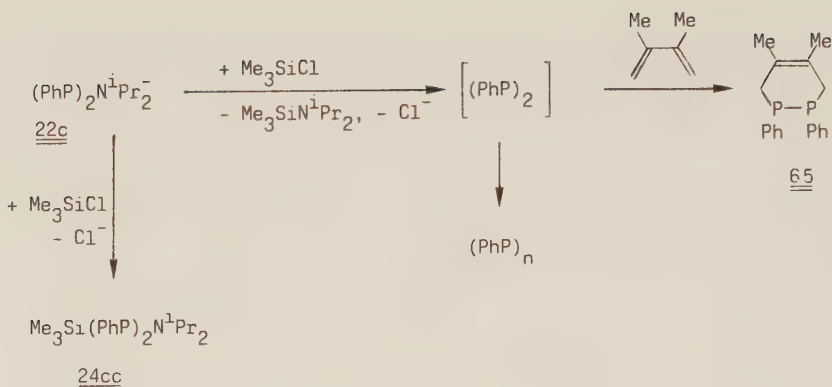
Mit Basen wie CN^- (s. Kap. 6) und R_2PO^- (s. Kap. 9) liegt dieses Gleichgewicht rechts, so daß höhermolekulare Phosphide $(\text{PhP})_n X^-$ ($n > 1$) nicht entstehen und instabil sind gegenüber dem Monophosphid. Mit harten Basen wie NR_2^- und OR^- bleibt dagegen umgekehrt das Monophosphid unerreichbar. Eine Mittelstellung nehmen R^- und R_2P^- ein ([35,36] und Kap. 5).

8.2. Alkylierung der Abbauprodukte aus der Umsetzung von (PhP)₅ mit Alkalidialkylamiden

Durch Alkylieren der aus (PhP)₅ mit 5 mol LiNR₂ hergestellten Gleichgewichtsmischungen mit Ethyl- oder Benzylbromid (nicht aber mit Methyljodid) entstehen nach <8.9> in guter Ausbeute (bis 90 %) die 1-Alkyl-2-dialkylamino-diphenyldiphosphane 24 (Versuch 37; Tab. 12) als Diastereomerengemische. Beim Versuch ihrer destillativen Abtrennung zersetzen sie sich jedoch nach <8.10> in Mono- und Cyclophosphan.



Auch mit Trimethylchlorsilan entsteht aus (PhP)₂N¹Pr₂⁻ das entsprechende Diphosphan (Tab. 12), daneben bildet sich Cyclophosphan zurück (Versuch 38). Bei der Protonierung von (PhP)₂NEt₂⁻ mit CF₃COOH entstehen neben etwas Diphenyldiphosphan hauptsächlich (PhP)₄ und (PhP)₅. Der PhP-Anteil des Tetrameren ist dabei zunächst viel höher (etwa 25 %) als es der Gleichgewichtsverteilung (5 %, s. dazu Abschnitt 2.4.) entspricht; dieses stellt sich bei Raumtemperatur erst innerhalb einiger Tage ein (vgl. dazu auch Abschnitt 6.3.). Dieser Befund läßt daran denken, daß (PhP)₄ über das Diphenyldiphosphen (PhP)₂ und seine Dimerisierung [90] zustandekommt. Der Gedanke wird durch die Beobachtung gefördert, daß bei der Umsetzung mit Me₃SiCl in Gegenwart von 2.3-Dimethylbutadien zum Teil das 1.2-Diphenyl-4.5-dimethyl-tetrahydro-1.2-diphosphinin entsteht [24,257].



8.3. NMR-Spektren

Die ^{31}P -NMR-Daten der Produkte (Tab. 12) entsprechen weitgehend der anderer Di- und Triphosphide und -phosphane, abgesehen von der charakteristischen Tieffeldverschiebung des aminosubstituier-ten Phosphors. $^1J_{\text{PP}}$ liegt für das [18]Krone-6-Natriumdiphosphid bei 450 Hz, für die Lithiumdiphosphide bei 350 Hz und für die Diphosphane bei 150 Hz.

In den ^{13}C -NMR-Spektren der Amino-diphenyldiphosphide (Tab. 13) sind die C_{ipso} -Signale der beiden Phenylreste gut zu unterscheiden: Für den Kohlenstoff am ladungstragenden Phosphor liegt das Signal bei tieferem Feld und ist durch $^1J_{\text{PC}}$ viel stärker aufgespalten als für den am anderen Phosphor. Diese Abstufung paßt zu den sonst für Lithiumphenylphosphide und Phenylphosphane bekannten Werten (Tab. 13).

Tab. 12: Beobachtete ^{31}P -NMR-Verschiebungen δ und Kopplungskonstanten J (Hz) der Aminotri- und -diphosphide 21, 22 und Alkoxydiphosphide 23, sowie der Aminodiphosphane und - phosphane 24, 25 (a: aus einer Umsetzung von $(\text{PhP})_5$ mit $[\text{18}]\text{Krone-6-NaMe}_2$ in THF bzw. mit EtBr ; b: Diastereomerenanteile)

	M-P-P-P-C-NR_2 Ph Ph Ph M-P-P-P-C-NR_2	M-P-P-P-NR_2 Ph Ph M-P-P-P-NR_2	δ_A	δ_B	δ_C	J_{AB}	J_{BC}	J_{AC}	b
$\text{M}(\text{PhP})_3\text{NR}_2$	21b	NR_2	-93.5	-30.5	70.1	302			
	21c	OR	-91.0	-35.4	45.6	297	205	145	
							194	134	
$\text{M}(\text{PhP})_2\text{NR}_2$	22b	NR_2	-66.4	80.1		329			
	22c	NR_2	-72.7	49.5		307			
	22d	NR_2	-44.2	49.2		364			
	22e	NR_2	-78.1	87.0		351			
	22a	NR_2	-92.5	70.4		453			
$\text{M}(\text{PhP})_2\text{OR}$	23a	OR	-108.9	86.8		460			
	23b	OR	-79.1	75.5		435			
$\text{R}'(\text{PhP})_2\text{NR}_2$	24aa	NR_2	-44.3	45.6		198			0.52
	24ba	NR_2	-45.4	48.4		187			0.48
	24ca	NR_2	-33.9	73.8		168			0.52
	24da	NR_2	-37.8	75.5		178			0.48
	24ea	NR_2	-43.1	44.8		146			0.59
	24fa	NR_2	-43.6	48.6		145			0.41
	24ga	NR_2	-34.1	73.7		174			0.46
	24ha	NR_2	-37.6	76.1		183			0.54
	24ib	NR_2	-38.8	45.0		144			0.43
	24ic	NR_2	-39.3	48.5		149			0.57
$\text{R}'\text{PhPNR}_2$	24cc	NR_2	-100.8	37.4		133			1.0
	25	NR_2	61.6						

Tab. 13: Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten von C-ipso in den Lithium-amino-phenyldiphosphiden LiPhP-PPhNR_2 21 mit denen anderer Lithium-phosphide LiPhPR^2 und Phenylphosphane PhPR^1R^2 .

R^1	R^2	δ_{C}	J_{PC} (Hz)	J_{PPC} (Hz)	[Lit.]
Li	H	161.5	43.1		[192]
Li	Et	164.0	47.6		[192]
Li	^iPr	162.8	46.3		[192]
Li	^tBu	161.9	49.6		[192]
Li	Ph	154.4	44.8		[220]
<u>22b</u> Li	PPhNEt_2	157.7	52.7	16.8	[262]
<u>22e</u> Li	PPhMph	159.0	54.9	18.3	
Ph	Ph	137.4	12.5		
<u>25</u> Et	NEt_2	143.4	17.8		
<u>24ba</u> PPhNEt_2	Et^a	141.5	16.2	6.4	
<u>24ba</u> PPhEt	NEt_2^a	140.3	17.1	8.3	
<u>22b</u> PPhLi	NEt_2	150.1	20.1	19.5 ^b	
<u>22e</u> PPhLi	Mph	148.0	16.9	16.8 ^b	

a: Zuordnung der beiden C-ipso-Signale in EtPhP-PPhNEt_2 versuchsweise, die Diastereomeren geben sich nicht durch getrennte Signale zu erkennen.

b: Zuordnung von J_{PC} und J_{PPC} unsicher.

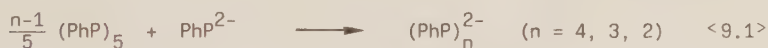
9. (PhP)₅-Abbau mit Phosphinit, Phosponit und Phosphit

9.1. Der Übergang vom Phosphid zu Nucleophilen des Typs R¹R²POM

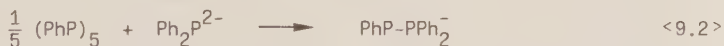
Nach dem im zurückliegenden Kapitel beschriebenen Abbau von (PhP)₅ mit harten Nucleophilen (Amide und Alkoholate) interessiert nun die Frage: wie verhält sich das Cyclophosphan gegenüber weichen Nucleophilen?

Eine erste Antwort liefert die von ISSLEIB untersuchte Reaktion zwischen (PhP)₅ und PhPLi₂ bzw. Ph₂PLi [36].

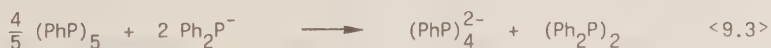
Mit Dilithiumphenylphosphid wird (PhP)₅ zu Phosphiddianionen des Typs (PhP)_n²⁻ (n = 4, 3, 2) abgebaut. Dabei verschieben steigende Mengen an PhP²⁻ die Abbaugleichgewichte bis hin zum (PhP)₂²⁻.



Mit Lithiumdiphenylphosphid führt der (PhP)₅-Abbau zum Lithium-1.2.3-triphenyldiphosphid, längerkettige Phosphide werden auch bei geeigneter Stöchiometrie nicht beobachtet.



Allerdings ist dieses Diphosphid nicht das einzige Reaktionsprodukt. Das mitentstandene Tetraphenyldiphosphiddianion (PhP)₄²⁻ und das Tetraphenyldiphosphan (Ph₂P)₂ zeugen von einer parallel dazu verlaufenden Redoxreaktion <9.3>.



Sie wird allerdings ab einem Ph₂P⁻/PhP-Verhältnis > 1 auf un-

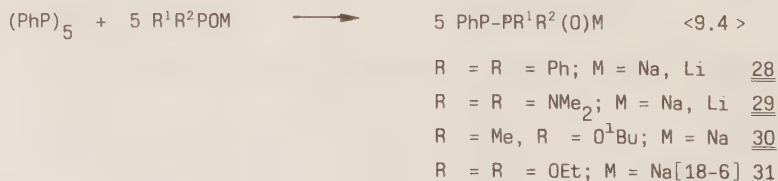
gefähr 20 % (hinsichtlich des als Ph_2P^- eingesetzten Phosphors) zurückgedrängt.

Neben der Verwendung von weichen Nucleophilen ist es für einen erfolgreichen Cyclophosphanabbau sicher auch wichtig, ob dabei die Ladung im Abbauprodukt eine günstigere Verteilung findet. Mit einem Phosphid als Nucleophil entsteht wieder ein Phosphid, so daß die Situation insoweit ausgeglichen ist. Allerdings wird man in einem Diphosphid schon eine gewisse Beteiligung des zweiten Phosphors unterstellen dürfen. Geht man aber vom Phosphid zum Phosphinit über, so sollte die Möglichkeit im Sinne der zweiten Grenzformel (B) erheblich gewinnen.



Die Oxidation des Phosphors ist also mit dem Übergang vom Carbanion zum Cyanidion zu vergleichen (s. Kap. 5 und 6) und sollte sich auf die Abbaugleichgewichte ähnlich auswirken. Die im Vergleich zum CN^- höhere Basizität eines Phosphinites sollte sich dabei günstig auf die Gleichgewichtslage auswirken.

Tatsächlich reagieren Nucleophile des Typs $\text{R}^1\text{R}^2\text{POM}$ mit $(\text{PhP})_5$ in THF unter Bildung intensiv gelb gefärbter Lösungen momentan. Der Cyclophosphanring wird bei einem $\text{R}^1\text{R}^2\text{PO}^-/\text{PhP} = 1$ vollständig bis zum Monophosphid abgebaut (Versuche 41 - 44).



Auch bei $R^1R^2PO^-/PhP$ - Verhältnissen < 1 verläuft der Abbau nur nach dieser Gleichung; überschüssiges $(PhP)_5$ bleibt unumgesetzt. Längerkettige Abbauprodukte, wie sie aus den Umsetzungen mit Amiden (s. Kap. 8), Carbanionen (s. Kap. 5) oder Phosphiden auftreten, werden hier nicht beobachtet.

Wie auch schon beim CN^- (s. Kap. 6) besteht auch bei diesen ambidenten Nucleophilen grundsätzlich die Möglichkeit einer Reaktion an zwei verschiedenen Stellen des Moleküls: hier könnte $(PhP)_5$ über das Sauerstoffatom oder über das Phosphoratom angegriffen werden.



Aufgrund von ^{31}P -NMR- und IR-Untersuchungen wird für die Metallierungsprodukte von Dialkylphosphiten $(RO)_2PHO$ [263,264] und von Phosphinigsäuren R_2PHO [265] eine Sauerstoffkoordination des Metalls und eine Koordinationszahl von 3 am Phosphoratom angenommen. Der Angriff und die Bindungsknüpfung bei der Umsetzung mit $(PhP)_5$ findet dagegen über den "weichen" Phosphor und nicht über den "harten" Sauerstoff statt. Das zeigen zweifelsfrei die großen Kopplungskonstanten $^1J_{PP}$, die mit Werten von über 400 Hz nicht im Bereich von J_{POP} -Kopplungen liegen [266]. Mit einer direkten P-P-Bindung ist, wie schon eingangs erwähnt, eine Stabilisierung durch Delokalisierung der Ladung über den Sauerstoff möglich (Formulierung A oder B).

Bei der Abbaureaktion findet man eine deutliche Abstufung der Basizität in Abhängigkeit von den Resten R der Anionen $R^1R^2PO^-$. Bei Phosphiniten (Ph_2PO^-), Phosphoniten ($Me(^1OBu)PO^-$) und Ami-

nophosphiten ($(\text{NMe}_2)_2\text{PO}^-$) reicht die Verwendung der Natriumsalze zu einem vollständigen Abbau von $(\text{PhP})_5$. Mit Natriumdiethylphosphit bleibt - in Übereinstimmung mit einer gegen Halogenbenzole aufgestellten Nucleophilieabstufung [267] - eine positive Reaktion zunächst aus (Versuch 44a). Erst beim Zusatz von [18]Krone-6 zeigt die augenblickliche Gelbfärbung der Lösung das Eintreten der gewünschten Reaktion an (Versuch 44b). Beim Diphenylphosphit $(\text{PhO})_2\text{PONa}$ nutzt nicht einmal die Steigerung der Basizität durch Komplexierung des Kations, hier wird der Cyclophosphanring nicht mehr angegriffen. Diese Abstufung wird auch bei der Verwendung der schwächer nucleophilen, weil kovalenteren Lithiumsalze beibehalten. Während das Lithium-bis(dimethylamino)phosphit $(\text{NMe}_2)_2\text{POLi}$ immer noch in der Lage ist, den $(\text{PhP})_5$ -Ring abzubauen (Versuch 42b), gelingt dies mit dem [12]Krone-4-Lithiumdiethylphosphit nicht mehr (Versuch 44c). Das Ph_2POLi nimmt eine Mittelstellung ein. Hier liegt bei Raumtemperatur und einem $\text{Ph}_2\text{PO}^-/\text{PhP}$ -Verhältnis = 1 das Gleichgewicht <9.5> nur zu 17 % auf der rechten Seite. Durch Erhöhung der Ph_2POLi -Konzentration oder durch Zugabe von TMEDA bzw. [12]Krone-4 kann das Gleichgewicht nach rechts, durch Erhöhung der Temperatur ein wenig nach links verschoben werden (Versuch 41b).

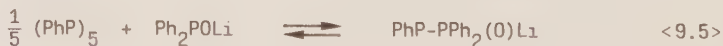


Abb. 11: Steigender Einfluß von P-Basizitäten auf den Abbau von $(\text{PhP})_5$ mit Nucleophilen des Typs $\text{R}^1\text{R}^2\text{POM}$

M^+	Me_2N	Ph	Me	OEt	OPh	R^1
	Me_2N	Ph	O^1Bu	OEt	OPh	R^2
$\text{Na}[18-6]^+$	+	+	+	+	-	
Na^+	+	+	+	-	-	
Li^+	+	(+)		-		

Die Phosphide 28 und 29 werden nach vorsichtigem Einengen der THF-Lösung und Abkühlen auf 5 °C in großen, gelben Kristallen erhalten. Diese sind aber nur in der Mutterlauge oder in einer mit THF gesättigten Argonatmosphäre haltbar. Bei vollständigem Entzug des Lösungsmittels (Trocknen im Hochvakuum) zerfallen die Kristalle unter Entfärbung und die Substanz wird in THF unlöslich. Das ^{31}P -NMR-Spektrum des in CHCl_3 gelösten Rückstandes zeigt, daß keine P-P-Bindung mehr vorliegt.

31 ist bei Raumtemperatur auch in Lösung nur einige Zeit stabil. Bereits nach wenigen Stunden sind im ^{31}P -NMR-Spektrum Signale von zwei weiteren AB-Systemen (32, 43b) zu erkennen, in die 31 nach 4 Tagen vollständig übergegangen ist.



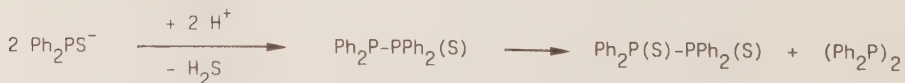
Erhitzt man eine Lösung von $(\text{PhP})_5$ mit Natriumdiethylphosphit ohne Zusatz von [18]Krone-6, so erhält man nur 32 und 43b. Eine - auch nur zwischenzeitliche Bildung von 31 - wird nicht beobachtet. Die zu 43b führende Reaktion stellt ein Beispiel der in Abschnitt 9.5.2. allgemein behandelten P-Alkylierungen der Anionen $\text{PhP-P}(\text{O})\text{R}_2^-$ dar. Gibt man dementsprechend zu einer Lösung von 31 sofort - bevor eine Umlagerung zu 32 und 43b eintritt - wenig EtI zu, so entsteht im gleichen Maße 43b. Ein ganz entsprechendes Verhalten zeigt auch das Bis(diethoxyphosphoryl)phosphid $[(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})]_2\text{P}^-$, das ebenfalls zum Isomeren $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{-PEt-P}(\text{O})(\text{EtO})\text{O}^-$ umlagert [237,300]. Auch für $(\text{EtO})_3\text{P=NPh}$ wird (eine EtI-katalysierte) 1.3-Wanderung einer Ethylgruppe auf den Stickstoff beobachtet [301,302]. Einen weiteren Vergleichsfall bietet die PISTSCHIMUKA-Reaktion [303].

9.2. Versuch der Umsetzung von $(\text{PhP})_5$ mit R_2PS^- und R_2PNR^-

Anionen, bei denen der Sauerstoff von R_2PO^- durch S oder NR ersetzt ist, greifen $(\text{PhP})_5$ nicht an (Versuche 46 bis 48) [268]. Ph_2PS^- reagiert auch nicht mit PhPCN^- (Versuch 49) [256]. Dagegen disproportioniert Ph_2PS^- bei diesen Umsetzungen.



Diese Reaktion wurde auch bei der Umsetzung von Ph_2PSCl mit Natrium beobachtet [292]. Bei längeren Reaktionszeiten kommt eine Kondensation hinzu.



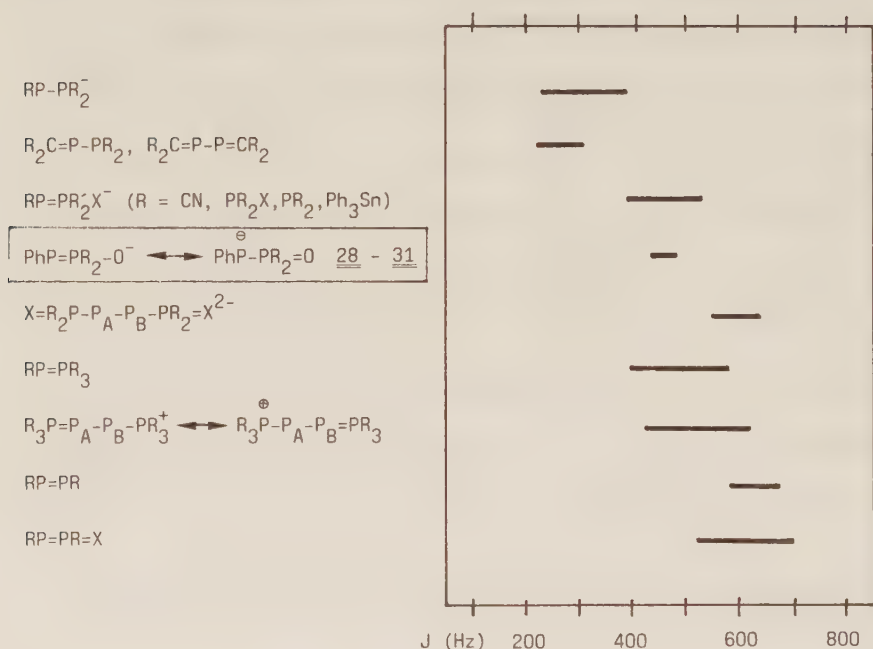
Eine analoge Reaktion beobachtet man bei der Metallierung von Me_2PHS (s. Exp. Teil 15.3: Darstellung der Nucleophile).

9.3. ^{31}P -NMR-Spektren der Phosphorylphosphide

Lösungen von $(\text{PhP})_5$ und $\text{R}^1\text{R}^2\text{POM}$ (im $\text{R}^1\text{R}^2\text{PO}^-/\text{PhP}$ -Verhältnis = 1) zeigen im ^{31}P -NMR-Spektrum ein AB-System der entstandenen Phosphorylphosphide. Die chemische Verschiebung des aus dem Cyclophosphan stammenden Phosphors ($\delta^{31}\text{P} = -5.1$) erfährt einen Hochfeldshift von ca. 75 - 110 ppm. Dies zeigt, daß ein großer Teil der negativen Ladung vom Nucleophil auf den Phosphor übergegangen ist. Auch der Phosphorylphosphor ist, verglichen mit dem freien Nucleophil, um ca. 30 - 80 ppm hochfeldverschoben (s. dazu Tab. 14). 28 zeigt im Vergleich zu den anderen Abbauprodukten mit $\delta^{31}\text{P} = -81$ die kleinste Hochfeldverschiebung für den Phosphinidenphosphor, mit $\delta^{31}\text{P} = 61$ die größte Hochfeldverschiebung für den Phosphorylphosphor und somit die kleinste Verschiebungsdifferenz zwischen den beiden Phosphoratomen ($\Delta\delta_{\text{AB}} = 142$).

Die Phosphor-Phosphor-Kopplungskonstanten liegen deutlich über 400 Hz. Bei einem Vergleich mit anderen Verbindungen, die einen zweifach koordinierten Phosphor enthalten, der direkt an ein weiteres Phosphoratom gebunden ist [15] liegen die Werte zwischen Verbindungen mit lokalisierten P-P-Einfach- und P=P-Doppelbindungen (s. Abb. 12). Hierin spiegelt sich der Doppelbindungsanteil der Phosphorylphenylphosphide $\text{PhP-PR}^1\text{R}^2(\text{O})^-$. Damit schließen sie sich dem $\text{HP-PPh}_2(\text{O})\text{Na}$ ($^1J_{\text{PP}} = 401$ Hz) und den Bis(phosphoryl)phosphiden $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{-P-PR}_2(\text{O})^-$ ($^1J_{\text{PP}} = 395 - 444$ Hz) sowie Verbindungen des Typs $\text{NC-P-PPh}_2(\text{X})^-$ (mit $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{CHPh}, \text{CHPPh}_2, \text{NPh}$; $^1J_{\text{PP}} = 348 - 393$ Hz) an [15,237].

Abb. 12: Kopplungskonstanten $J_{P(A)P(B)}$ des Phosphors mit der Koordinationszahl 2.



Die Phosphorylphenylphosphide $\text{PhP-PR}^1\text{R}^2(\text{O})^-$ stellen die Zwischenglieder der symmetrisch substituierten Phosphide, dem Diphenylphosphid Ph_2P^- und den Bis(phosphoryl)phosphiden $\text{R}^1\text{R}^2\text{P}(\text{O})-\text{P-PR}^1\text{R}^2(\text{O})^-$ [237] dar. Die $\delta^{31}\text{P}$ -Werte für den zweifach koordinierten Phosphor ändern sich annähernd linear mit dem schrittweisen Ersatz der Substituenten (hier die Phenyl- gegen Phosphorylgruppen). Die Beobachtung, daß die gemischt substituierten Vertreter PXY^- mit ihren $\delta^{31}\text{P}$ -Werten dem arithmetischen Mittel der symmetrisch substituierten Vertreter PX_2^- und PY_2^- (mit kleinen Abweichungen zu hohem Feld) entsprechen, wird auch noch an anderen Beispielen gemacht [237] (vgl. Abb. 13).

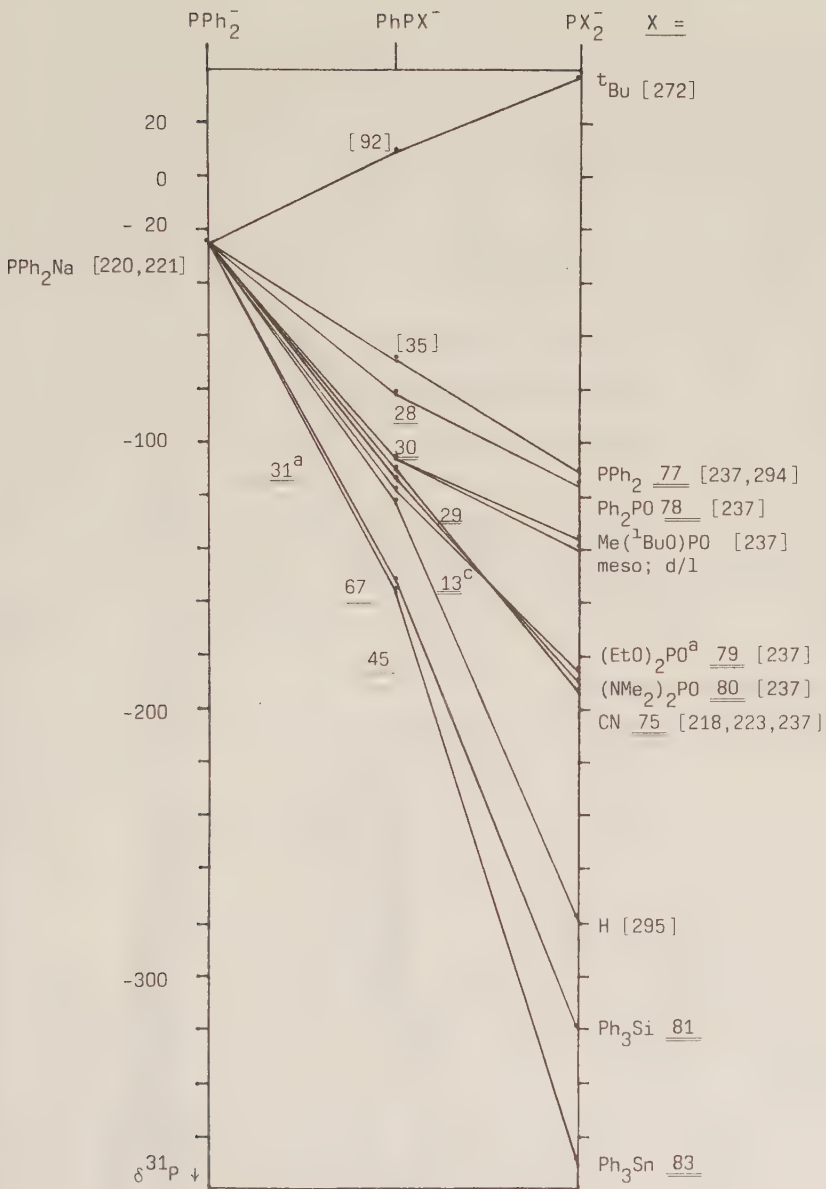


Abb. 13: $\delta^{31}\text{P}$ -Werte des zweifachkoordinierten Phosphors in PPh_2Na , PPhXNa und PX_2Na (a: Na[18-6], b: Li, c: K[18-6])

Die starke Abnahme der Kopplungskonstanten von 32 ($J_{pp} = 109$ Hz im Vergleich zu der von 31 mit $J_{pp} = 489$ Hz) und die Tieffeldverschiebung des ehemals phosphidischen Phosphors spricht für eine Koordinationserhöhung von KZ = 2 auf KZ = 3. Die chemische Verschiebung für den Phosphorylphosphor ähnelt der in Verbindungen des Typs $R_2P-P(O)(RO)_2$ [266] (s. dazu Tab. 19 und Abschnitt 9.5.3.). Das ^{31}P - ^1H -gekoppelte-NMR-Signal von P(III) in 32 zeigt außerdem ein 9-Linien-Aufspaltungsmuster. Wie in Abb. 14 gezeigt, kommt es durch Kopplung mit den β - und α -Protonen der Ethyl- bzw. Phenylgruppe zu einem AX_2Y_2 -Spinsystem und belegt, daß am vorher phosphidischen Phosphor nunmehr eine Ethylgruppe gebunden ist.

Die Kopplungskonstanten ($^3J_{PCH-O} = 7.5$ Hz, $^2J_{PCH-\alpha} = -1.5$ Hz, $^3J_{PCH-\beta} = 13.0$ Hz) liegen in dem für sie typischen Bereich [304].

Intensitätsverhältnisse im Multipllett:

theor.: 1 : 3 : 4 : 9 : 6 : 9 : 4 : 3 : 1
gef. : 1.4 : 2.7 : 4.6 : 8.4 : 6.0 : 8.4 : 4.6 : 2.7 : 1.4

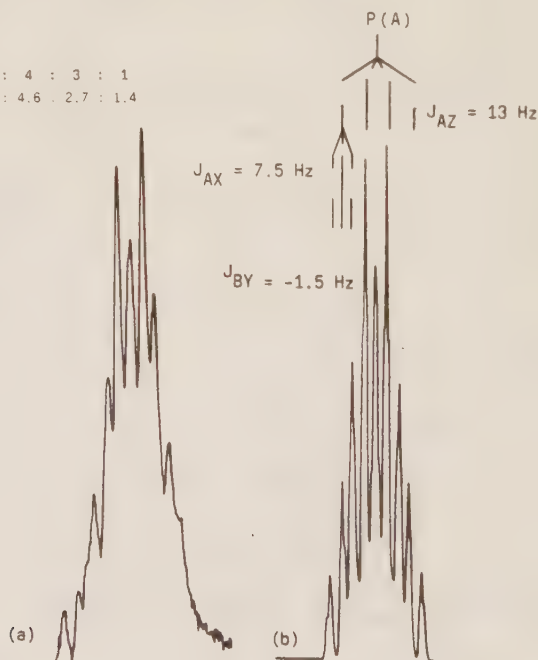
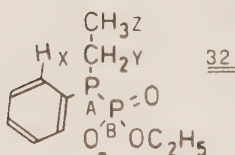


Abb. 14: Experimentelles (a) und simuliertes (b) ^{31}P - ^1H -gekoppeltes-NMR-Spektrum des Phosphoratoms P_A in 32

Tab. 14: ^{31}P -NMR-Daten der Phosphorylphenylphosphide $\text{PhP}_A\text{-P}_B(\text{O})\text{R}^1\text{R}^2\text{M}$ (THF, 25°C)
28, 29, 30 und 31, sowie des Umlagerungsproduktes von 31, $\text{PhP-P}(\text{O})(\text{EtO})\text{OM}$ 32.

	R^1	R^2	M	$\delta^{31}\text{P}_A$	$\delta^{31}\text{P}_B$	J_{PP} (Hz)	$\delta^{31}\text{P}(\text{R}^1\text{R}^2\text{POM})$	$\delta\text{P}_B - \delta\text{P}_{\text{Nu}}$
<u>28w</u>	Ph	Ph	Na[18-6]	- 72.0	54.6	448.0	82.4	-27.8
<u>28x</u>	Ph	Ph	Na	- 81.5	61.0	442.0	90.0	-29.0
<u>28y</u>	Ph	Ph	$\text{Li}[12-4]$	- 71.2	53.0	443.0		
<u>28z</u>	Ph	Ph	Li	- 80.3	62.5	471.0	90.3	-27.8
<u>29x</u>	NMe_2	NMe_2	Na	-113.3	79.3	424.6	136.1	-56.8
<u>29y</u>	NMe_2	NMe_2	$\text{Li}[12-4]$	-103.0	76.7	431.1		
<u>29z</u>	NMe_2	NMe_2	Li	-111.2	81.0	456.7	136.2	-55.2
<u>30</u>	Me	^1BuO	Na	-105.0	95.3	427.5	177.1	-81.8
<u>31</u>	EtO	EtO	Na[18-6]	-117.0	76.3	489.0	150.0	-73.7
<u>32</u>	EtO	O^-	Na[18-6]	- 43.0	23.5	109.0		

9.4. Kristallstruktur von Natrium-diphenylphosphinylphenylphosphid $\text{PhP-PPh}_2(\text{O})^- \text{Na}^+$ (28x)

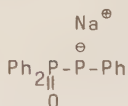
Die Röntgenstrukturuntersuchung wurde von D. WEBER durchgeführt [269]. 28x kristallisiert mit THF im Verhältnis 1:2 in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{a}$ (No 14) mit den Daten:

$$a = 2405.7(13); b = 1087.6(4); c = 1283.9(6)$$

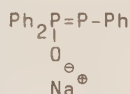
$$\beta = 112.60(4)^\circ; Z = 2$$

Die Verfeinerung ergab einen R-Wert von 0.062 ($R_w = 0.063$).

Im Phosphid 28x ist das Metallkation nicht an den Phosphor wie in LiPR_2 [270-273], sondern an das Sauerstoffatom koordiniert. Dies kennt man bereits aus dem recht ähnlich gebauten Lithium-bis(diphenylphosphoryl)phosphid $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})-\text{P}-\text{PPh}_2(\text{O})$ [274] bzw. von von anderen Phosphinyl-, Phosphoryl- oder Acylphosphiden [275-278]. Im Kristallgitter von 28x ist gewissermaßen die (schon weiter vorne angesprochene) Enolform (B) eingefroren:



(A)



(B)

Dies zeigen auch die Bindungslängen für die P-P- und P-O-Bindung, die mit $d_{\text{PP}} = 211.4$ pm und $d_{\text{PO}} = 151.5$ pm zwischen denen einer Einfachbindung ($d_{\text{PP}} = 220-225$ pm; $d_{\text{PO}} = 161$ pm) und einer Doppelbindung ($d_{\text{PP}} = 200-205$ pm; $d_{\text{PO}} = 146$ pm) liegen. Zwischen den P-P- und den P-O-Bindungslängen in vergleichbaren Phosphorylphosphiden besteht eine lineare Beziehung: Je kürzer der P-P-

Bindungsabstand ist, desto länger ist der P-O-Abstand. 28x fügt sich dabei gut in die in Tab. 15 aufgeführten Vergleichsverbindungen ein. Außerdem zeigt sich, daß die Verkürzung der P-P-Bindung mit einem deutlichen Anstieg der Kopplungskonstanten verknüpft ist (s. Tab. 15 und Abb. 15). 28x kann demnach sowohl als Phosphorylphosphid wie auch als Phosphinidenphosphat angesprochen werden.

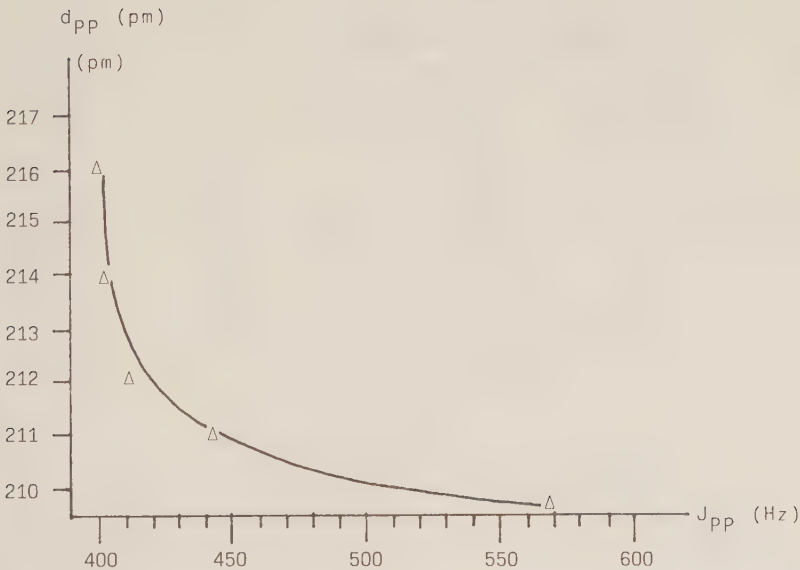
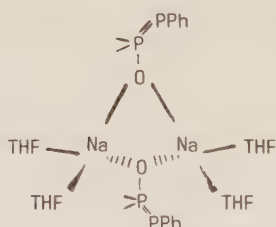


Abb. 15: Zusammenhang von Kopplungskonstanten J_{PP} und von der Bindungslänge d_{PP} in Phosphiden mit dem Strukturelement P-P-O (vgl. Tab. 15).

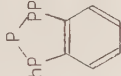
Über die Na-O-Bindungen sind zwei Moleküle zu einem Dimeren verknüpft, das (im Gegensatz zum $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{-P-PPh}_2(\text{O})\text{Li}$) ein Inversionszentrum besitzt. Das Natriumkation ist an das Sauerstoffatom des zweiten Diphenylphosphorylphenylphosphids über eine längere Bindung koordiniert. Durch zwei benachbarte THF-Moleküle ($d_{\text{Na-O}} = 236.2 \text{ pm}$) ist ein Natriumatom somit von vier Sauerstoffatomen verzerrt tetraedrisch umgeben und besitzt eine KZ = 4.



Tab. 15: Vergleich signifikanter Strukturparameter in Phosphiden des Typs X-P-Y sowie Vergleich der P-P- und P-O-Bindungsabstände mit den jeweiligen P-P-Kopplungskonstanten (Hz).

Bindungslängen in pm, Bindungswinkel in ($^{\circ}$), (a) = Mittelwert.

Agg. = Aggregationszustand mit m = monomer, d = dimer, tr = trimer, t = tetramer, ∞ = unendlich verknüpft

X-P-Y ⁿ⁻	n M ⁿ⁺	Koord. am M	Winkel am P	d _{px}	d _{py}	d _{po}	J _{pp}	Agg.	Lit.
(^t PrO) ₂ P-P-P(ⁱ PrO) ₂ 0 0	C ₄ H ₈ NH ₂	N-H-O	95.1	212.0	212.4	149.0	412.0	m	[277]
Ph ₂ P-P-PPh ₂ 0 0	L ₁ (CH ₃ CN)	L ₁ -O	95.3	212.3	215.9	150.4	402.9	d	[274]
<u>28x</u> Ph-P-PPh ₂ 0 0	Na(THF) ₂	Na-O	100.8	183.6	211.4	151.5	442.0	d	
Ph ₂ P-P-P-PPh ₂ 0 0	2 Na	Na-O	99.5 ^a	209.6	209.7	152.3	572.9	d	[278]
C ₆ H ₁₁ -P-C ₆ H ₁₁	L ₁ (THF)	L ₁ -P	101.3	188.6	188.3	-	-	∞	[265]
^t Bu-P- ^t Bu	L ₁ (THF)	L ₁ -P	112.7 ^a	189.6 ^a	190.8 ^a	-	-	t	[272]
(SiMe ₃) ₂ CH-P-CH(SiMe ₃) ₂	L ₁	L ₁ -P	102.0	189.1 ^a	189.3 ^a	-	-	d	[273]
PhP() ₃	L ₁ (THF) ₃	L ₁ -P	96.9	216.8	215.3	-	400.8	m	[270]

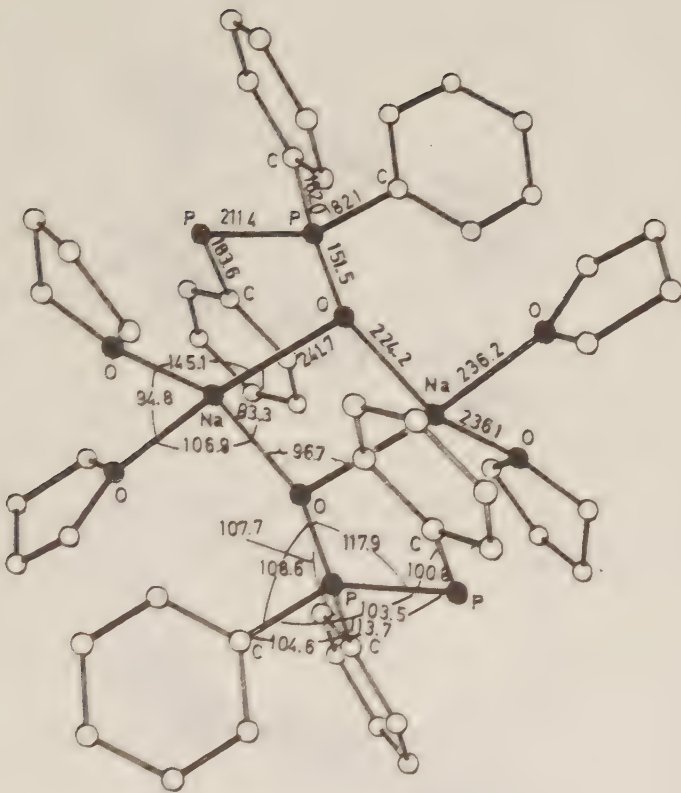


Abb. 16: Kristallstruktur von $\text{Pn-PPh}_2(\text{O,Na})(\text{THF})_2$ 281

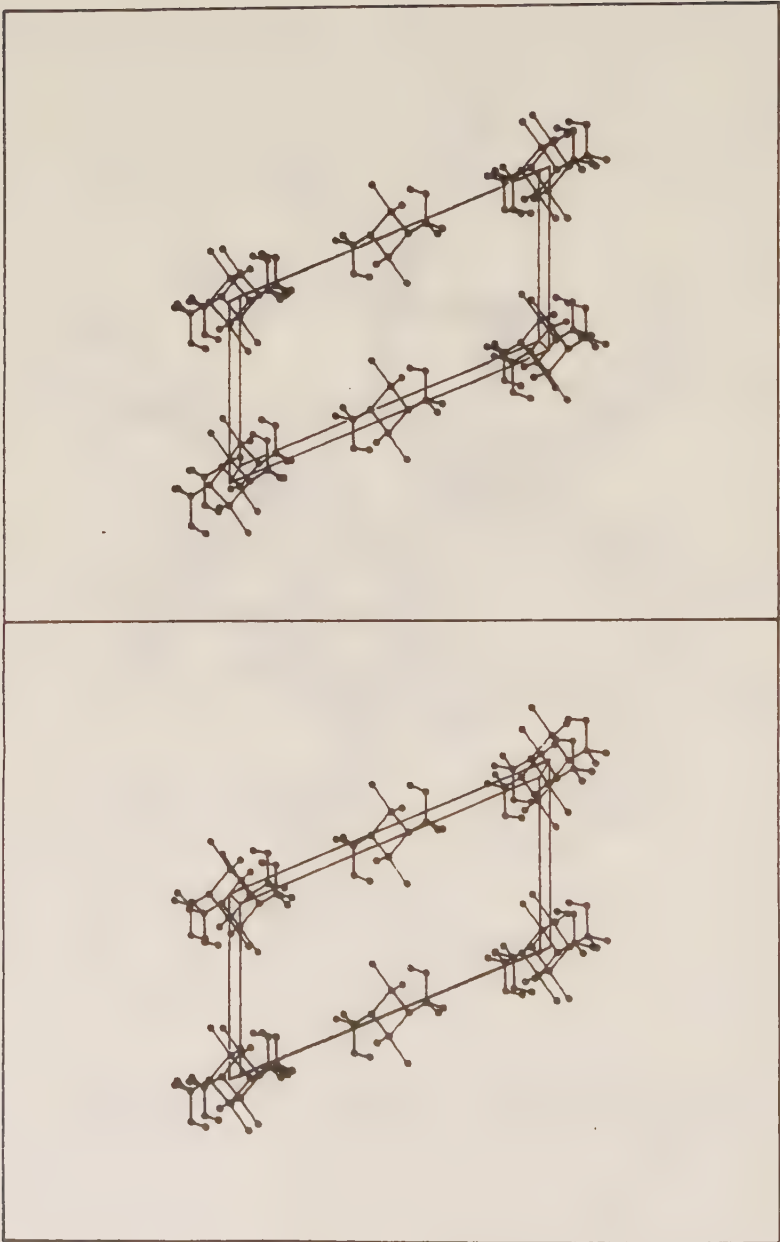


Abb. 17: Stereobild der Elementarzelle von $\text{PhP-PPh}_2(0)\text{Na}(\text{THF})_2$ 28x

Tab. 16: Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$) (mit Standardabweichungen) wesentlicher Strukturmerkmale

d	P-P	211.4(2)	
	P-O	151.5(3)	
	P-C	183.6(4)	Phosphinideneinheit
	P-C	182.1(3)	} Phosphinoyleinheit
	P-C	182.0(3)	
	Na-O	224.2(3)	
	Na-O	241.7(2)	
	Na-O	236.1(3)	} THF
	Na-O	236.2(3)	
z	P-P-C	100.8(1)	
	P-P-O	117.9(1)	} Tetraeder der Phosphinoyl- einheit; Mittelwert: 109.3
	P-P-C	103.5(1)	
	P-P-C	113.6(1)	
	O-P-C	108.6(2)	
	O-P-C	107.7(2)	
	C-P-C	104.6(1)	
	O-Na-O	83.3(1)	
	Na-O-Na	96.7(1)	

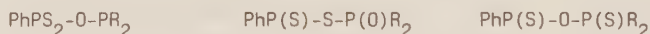
9.5. Reaktionen der Phosphorylphosphide 28, 29 und 31

9.5.1. Umsetzung von 28, 29 und 31 mit Chalkogenen

Umsetzungen der Phosphorylphosphide 28, 29 und 31 mit 1, 2 und 4 Mol Schwefel zeigen, daß pro Molekül PhP-P(O)R_2^- stets nur zwei Schwefelatome aufgenommen werden. Mit Molverhältnissen S/PhP-P(O)R_2^- größer oder kleiner als 2:1 sind keine anderen Schwefelungsstufen zu erreichen (Versuche 51, 52 und 53).



Damit scheiden von den Isomeren alle anderen Möglichkeiten aus. Sie würden leicht mit weiterem Schwefel reagieren:



Die Spaltung der P-P-Bindung unter Bildung von Thiophosphaten bleibt untergeordnet (unter 10 %).

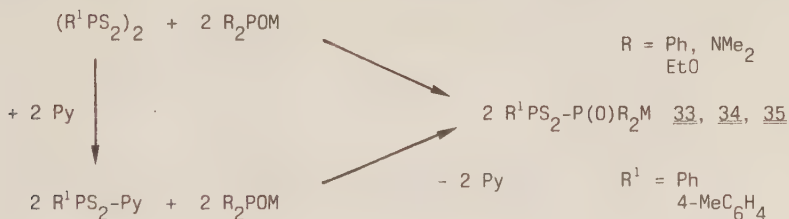


Bei der analogen Umsetzung mit Selen dominiert diese Spaltung. Nur im Fall $\text{R} = \text{NMe}_2$ entsteht zu 39 % das Phosphorylphenyldi-selenophosphonat 36 (Versuche 56, 57 und 58).

Die ^{31}P -Verschiebung des Phosphorylphosphors bleibt nach der Schwefelung im typischen Bereich, während der Phosphidphosphor durch die Oxidation einen kräftigen Tieffeldshift erfährt (s. Tab. 18). Charakteristisch ist auch die Abnahme der Kopplungskonstanten durch die Koordinationserhöhung am vormals phosphidischen Phosphor. Auffallend ist allerdings beim Schwefelungs-

produkt von 28x der kleine Wert von $J = 28$ Hz, ein Wert, den man bislang nur in $\text{Me}_2\text{P}(\text{S})-\text{P}(\text{S})\text{Me}_2$ (mit $J = 18.7$ Hz [309]), in ${}^1\text{Bu}_3\text{P}-\text{P}(\text{NMe}_2)\text{S}_2^-$ (mit $J < 10$ Hz [305]) oder in $[(\text{Ph}_2\text{P}(\text{X}))_2\text{PS}_2^-]$ (mit $J = 32.7$ Hz, $X = \text{O}$; $J = 39.2$ Hz, $X = \text{NPh}$ [237]) beobachtet hat. Die direkte P-P-Kopplung in 33 zeigt sich durch die Doppel-dublettaufspaltung für den ipso-Kohlenstoff im ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR- und für die NMe_2 -Gruppe im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum.

Zum Vergleich wurden daher 33, 34 und 35 auf einem zweiten unabhängigen Weg durch Umsetzung der Nucleophile Ph_2PONa , $(\text{NMe}_2)_2\text{PONa}$ und $(\text{EtO})_2\text{PONa}$ [18-6] mit Phenylldithiophosphonsäureanhydrid bzw. mit dessen Pyridinaddukt dargestellt (Versuch 54 und 55).



Da das Phenylldithiophosphonsäureanhydrid aus $(\text{PhP})_5$ und Schwefel darstellbar ist [101] können die Phosphoryldithiophosphonate unabhängig von der Reihenfolge des Zusammengebens der Komponenten aus $(\text{PhP})_5$, S und R_2PO^- erhalten werden. Allerdings erlaubt die Synthese in der Reihenfolge $(\text{PhP})_5/\text{R}_2\text{PO}^-/\text{S}$ im allgemeinen eine selektivere Reaktion (mit 79 - 93 %, Versuche 51 - 53, im Gegensatz zu 36 %, Versuche 54 und 55).

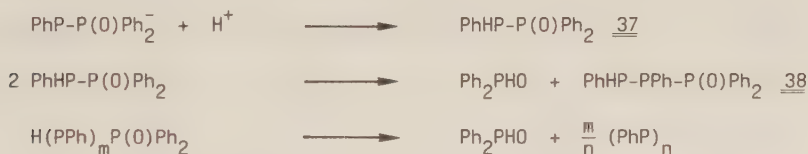
Tab. 18: ^{31}P -NMR-Parameter von Dithio- bzw. diselenophosphonaten $\text{R}^1\text{-P}_\text{A}\text{X}_2\text{-R}^2\text{M}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$).
($\Delta\text{P}_\text{A} = \text{P(III)} - \text{P(V)}$, J in Hz)

	R ¹	R ²	X	M	$\delta^{31}\text{P}_\text{A}$	$\delta^{31}\text{P}_{\text{R}^1}$	$\delta^{31}\text{P}_{\text{R}^2}$	J _{pp}	J _{PSe}	ΔP_A	LM	[Lit.]
33	Ph	PPh ₂ (O)	S	Na	27.0	-	63.0	28.1	-	-108.5	THF	
34	Ph	P(NMe ₂) ₂ (O)	S	Na	33.3	-	57.6	168.1	-	-146.6	THF	
35	Ph	P(EtO) ₂ (O)	S	Na[18-6]	12.3	-	51.0	215.0	-	-129.3	THF	
	4-MeOC ₆ H ₄	PPh ₂ (O)	S	Na	43.4	-	74.9	48.3	-		THF	V. 54b
	Ph	PBu ₃	S	-	60.0	-	7.0	118.0	-		C ₆ H ₆	[55]
	β -C ₁₀ H ₇	PBu ₃	S	-	61.6	-	9.5	96.0	-		C ₆ H ₆	[55]
	Ph	S ⁻	S	NH ₄	76.0	-	-	-	-		NH ₃	[306]
	Ph	NHMe	S	NH ₂ Me ₂	83.4	-	-	-	-		NHMe ₂	[306]
	Ph	NMe ₂	S	NH ₂ Me ₂	91.5	-	-	-	-		NH ₂ Me	[306]
	PPh ₂ (O)	PPPh ₂ (O)	S	L ₁	58.4	21.8	21.8	32.7	-	-185.6	THF	[237]
	PPh ₂ (NPh)	PPh ₂ (NPh)	S	L ₁	67.0	10.5	10.5	39.2	-	-220.3	THF	[237]
	CN	CN	S	K[18-6]	- 8.0	-	-	-	-	-185.6	THF	[237]
36	Ph	P(NMe ₂) ₂ (O)	Se	L ₁	9.9	24.2	-	102.5	a	-121.1	THF	
	Ph	Py	Se	-	100.0	-	-	-	810.0		THF	[105]
	CN	CN	Se	K[18-6]	-84.8	-	-	-	774.0	-108.8	THF	[237]

a: zu Intensitätsschwach, kann nicht dem ^{31}P -NMR-Spektrum entnommen werden

9.5.2. Protonierung von 28, 29 und 31

Die Protonierung von 28 mit CF_3COOH bei -10°C läßt im ^{31}P -NMR-Spektrum ein AX-System (zu 21 %) und ein ABX-System (zu 10 %) erkennen, das dem 1.2.2-Triphenyldiphosphan-2-oxid 37 und dem 1.2.3.3-Tetraphenyltriphosphan-3-oxid 38 zugeordnet werden kann. Außerdem bildet sich $(\text{PhP})_5$ und Ph_2PHO . Nach 3 d Stehen bei Raumtemperatur oder bei Durchführung der Reaktion bei 25°C bilden sich praktisch nur diese (Versuch 59a).



Verfolgt man die Reaktion innerhalb der ersten 20 min nach Zugabe einer äquimolaren Menge an Methanol $^{31}\text{P}^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch (Versuch 59c), so sieht man, daß das Signal von 28 kontinuierlich abnimmt, ohne daß sich 37 und 38 dabei bilden.

Nur untergeordnet entstehen $(\text{PhP})_5$ und Ph_2PHO , so daß neben obiger Reaktion eine andere dominiert:



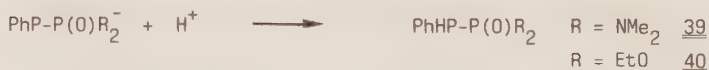
Hinweise für das Auftreten von längerkettigen Phosphanoxiden $\text{H(PPh)}_n\text{-P(0)Ph}_2$ ($n \geq 3$) konnten im ^{31}P -NMR-Spektrum nicht gefunden werden. Unter den gewählten Bedingungen schließen sie sich damit der Instabilität längerkettiger acyclischer Polyphosphane $\text{H(PR)}_n\text{-PR}_2$ [68] an.

Wie auch schon in anderen Fällen (vgl. Abschnitte 6.3. und 8.2.) entsteht bei der Rückbildung von $(\text{PhP})_n$ zunächst ein von den Gleichgewichtsverhältnissen abweichend hoher Anteil an $(\text{PhP})_4$, der erst nach einigen Tagen bei Raumtemperatur zurückgeht (vgl. Abschnitt 2.4.).

Die vorstehend besprochene Reaktion findet - im Anschluß an die schon häufiger erwähnte Analogie zwischen $(\text{PhP})_5$ und S_8 - (vgl. Kapitel 4., 6.1. und 7.1) ihr Pendant in der Schwefelchemie: Bei der Protonierung von Polysulfiden RS-S_n^- oder von $\text{HSO}_3\text{-S}^-$, einem Produkt beim nucleophilen Abbau des elementaren Schwefels mit Sulfid [38], zerfallen die Polysulfane unter Schwefelabscheidung.



Bei der Protonierung von 29 und 31 mit CF_3COOH bei -45°C werden die Phosphorylphenylphosphane 39 (zu 45 %) und 40 (zu 100 %) erhalten. 40 zeigt bei Raumtemperatur im Vergleich zu 37, 38 und 39 die größte Stabilität der Protonierungsprodukte.



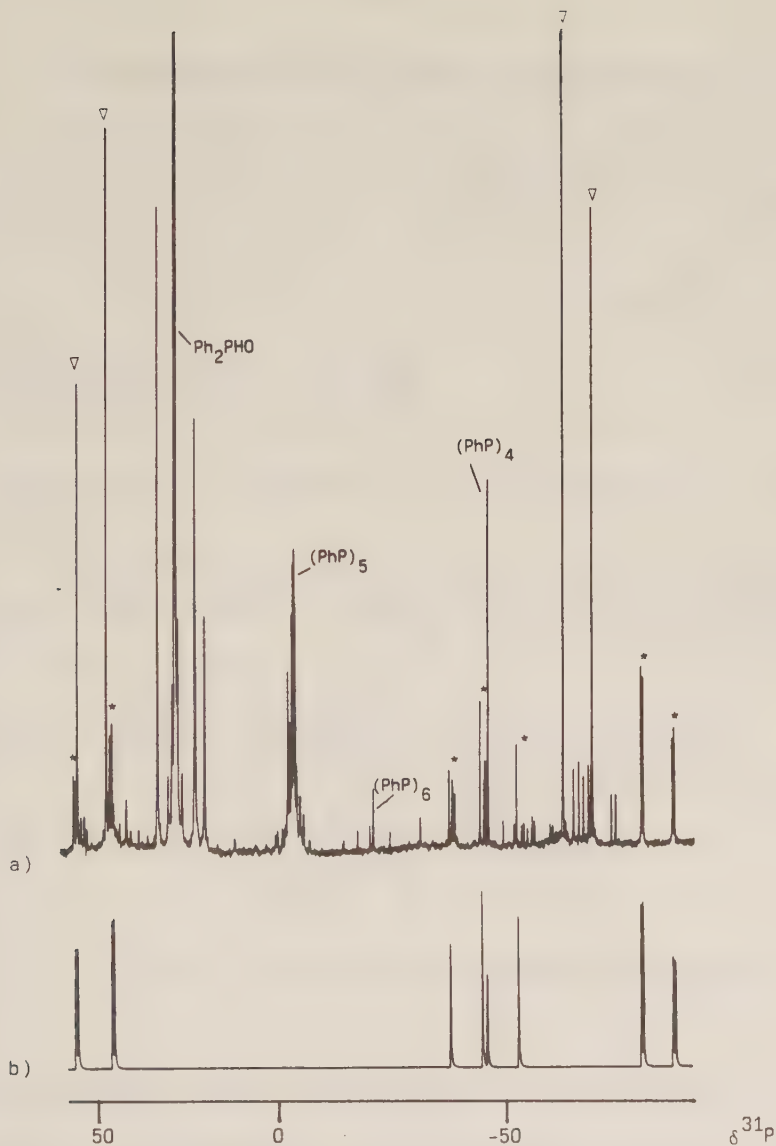
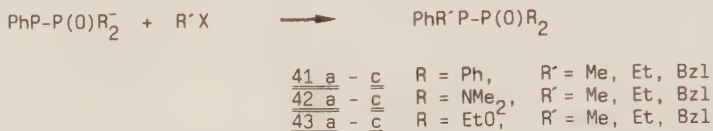


Abb. 18: Experimentelles $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von 28x mit CF_3COOH (a) und simuliertes ABX-System (b) für 38.
 (*) = Linien von 38, (∇) = Linien von 37.

9.5.3. Umsetzung von 28, 29 und 31 mit Alkylhalogeniden

Die Phosphorylhalogenide 28, 29 und 31 reagieren bei Raumtemperatur mit Alkylhalogeniden $R'X$ am phosphidischen Zentrum unter Bildung von Diphosphanmonoxiden (Versuche 62 - 65).



41, 42 und 43 fallen dabei in unterschiedlichen Ausbeuten an.

Übersicht über die Anteile (in % Gesamtphosphor) der Diphosphanmonoxide $\text{PhR}'\text{P-P(OR)}_2$ in der Reaktionslösung, entstanden aus der Umsetzung von PhP-P(OR)_2 mit $R'X$ (THF, 25 °C).

R'	Me		Et		Bzl	CPh ₃
X	I	a)	I	Br	Br	Cl
R = Ph	0	54	83	23	100	0
R = EtO	27		89		93	
R = NMe ₂	88			100	100	

a) Umsetzung mit 4-MeC₆H₄SO₃Me; mit Me₂SO₄ zu 45 %

In den Fällen, wo das Diphosphanmonoxid nicht zu 100 % gebildet wird, entstehen $(\text{PhP})_5$ und $\text{R}_2\text{R}'\text{PO}$ als Nebenprodukte. Sie entstammen aber nicht aus einem (unter diesen Bedingungen noch nicht eintretenden) Zerfall (s. unten), sondern aus einer Reak-

tion des Alkylhalogenids mit dem Phosphorylphosphor. In einer Art "Kurzschlußreaktion" wird dabei unter Umkehrung des Bildungsgleichgewichtes <9.4> Cyclophosphan und Phosphan-oxid gebildet.



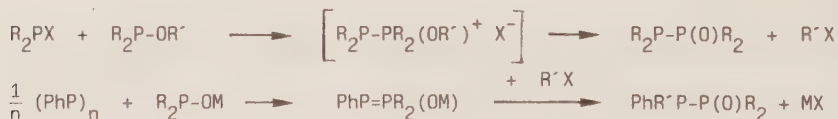
Die Ausbeuten an Diphosphanmonoxid sind dabei in erster Linie vom Rest R, daneben auch von R' und von X abhängig. Die Methylierung mit MeI zum 1-Methyldiphosphan-2-oxid erfolgt mit R = NMe₂ zu 88 %, mit R = EtO nur noch zu 27 %, während sie für R = Ph überhaupt nicht mehr beobachtet wird. Bei der Ethylierung wird das 1-Ethyldiphosphan-2-oxid in besseren Ausbeuten erhalten, wobei wiederum R = NMe₂ den günstigsten Fall darstellt. Die Umsetzung mit Benzylbromid führt in allen Fällen (bei R = EtO zu 93 %) nur zum 1-Benzylidiphosphan-2-oxid. Die Abhängigkeit vom Rest R' zeigt sich deutlich am Beispiel Ph₃CCl, hier wird mit 28 keine Alkylierung unter Erhalt der P-P-Bindung mehr beobachtet, es entsteht ausschließlich Ph₂(CPh₃)PO. Diese Nebenreaktion sollte durch Umsetzung bei erniedrigter Temperatur zurückgedrängt werden können.

Im Falle der Umsetzung von 28x mit MeI findet aber auch schon bei -50 °C die Bildung von (PhP)₅ und Ph₂MePO zu ca. 40 % statt. Bei Raumtemperatur ist 41a im Reaktionsgemisch instabil. Aus der Lösung scheiden sich Kristalle von Me₃PhPI und Me₂Ph₂PI ab. Gelöst bleiben Verbindungen mit δ³¹P-Werten von δ = 46 bis δ = 21 (Bereich von Ph₂P(O)-, PhMeP(O)- und Ph₂P-O- Einheiten). Umsetzungen von 28x, die gleich bei Raumtemperatur mit über-

schüssigem MeI durchgeführt werden, führen im wesentlichen (abgesehen von einem höheren Anteil Ph_2MePO) zum gleichen Ergebnis. An diesem Beispiel zeigt sich die Abhängigkeit der Reaktionsrichtung von X. Wird statt MeI ein Alkylierungsmittel mit einem weniger nucleophilen X ($\text{X} = 4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3$, MeSO_4) eingesetzt, so steigt der Anteil an 41a in der Reaktionslösung (bei Raumtemperatur) auf 54 % bzw. auf 45 %. Trotzdem bleibt der Umsetzungsgrad hinsichtlich des Diphosphanmonoxids bei $\text{R} = \text{Ph}$ noch ungünstiger als bei $\text{R} = \text{NMe}_2$ (s. Übersicht). Produkte der Nebenreaktion entstehen auch beim Versuch der destillativen Isolierung der Diphosphanmonoxide. Als einziges phosphorhaltiges Produkt gehen die Phosphanoxide $\text{R}_2\text{R}'\text{PO}$ über, im Rückstand findet sich nur $(\text{PhP})_5$. Auch von $\text{Ph}_2\text{P-P(O)(OMe)}_2$ wird beobachtet, daß es sich beim Destillationsversuch zersetzt [307].



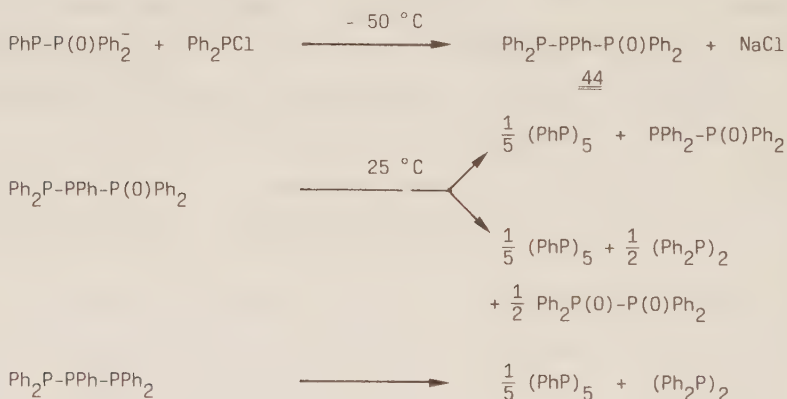
Der hier beschrittene Weg zu Diphosphanmonoxiden durch Alkylierung eines Phosphorylphosphids läßt sich gut mit einem anderen, von FLUCK beschriebenen, vergleichen [307]. Er besteht in einer Reaktion zwischen einem Phosphinigsäureester (bzw. Trialkylphosphit) und Chlorphosphan.



Bei der Alkylierung der Phosphorylphosphide erfährt die ^{31}P -Resonanz des phosphidischen Phosphors durch die Koordinationserhöhung einen Tieffeldshift von 30 - 75 ppm. Der Phosphorylphosphor wird bei der Alkylierung weniger beeinflusst und erfährt einen betragsmäßig kleineren Hochfeldshift. Die Kopplungskonstante nimmt in ihrer Größe um ca. 220 - 300 Hz ab und liegt mit $J = 170 - 225 \text{ Hz}$ im typischen Bereich von $J_{\text{P(III)P(V)}}$ -Kopplungen, speziell der von bekannten Diphosphanmonoxiden [266,307] oder von Phosphinomethylenphosphoranen $\text{R}_2\text{P}-\text{P}(\text{CR}_2)\text{R}_2$ [308]. In bestimmten Fällen kann auch das ^{13}C - und das ^1H -NMR-Spektrum Hinweise auf das Vorliegen eines Diphosphanmonoxids geben. So sind die Signale der Methylgruppe in 42a im ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektrum zu einem Doppeldublett aufgespalten. Durch die Alkylierung werden gleiche Substituenten R der Phosphorylgruppe diastereotop. Dementsprechend findet man für die NMe_2 -Gruppen in 42a und 42b im ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektrum zwei Signale.

9.5.4 Phosphinierung und Silylierung von 28x

Die Umsetzung von 28x mit einem Chlorphosphan sollte, wenn sie sich der Alkylierung anschließt, einen Weg zum Triphosphan-1-oxid eröffnen. Bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ zeigt sich im ^{31}P -NMR-Spektrum tatsächlich das ABX-Spinsystem von Pentaphenyltriphosphan-1-oxid 44. Wie schon bei der Protonierung zerfällt jedoch das Primärprodukt beim Auftauen in einer Weise, die dem Zerfall des Pentaphenyltriphosphans ähnelt [67].



Im Vergleich zur Alkylierung und Phosphinierung ließ die Silylierung eher einen O-Angriff und damit zunächst eine Fluorierung der Enolform in 28x erwarten. Bei diesem Produkt würde es sich um einen "Phosphiniden-Phosphan-Komplex" handeln, der sich aber als nicht darstellbar erwies (s. dazu Kap. 3.). Der Silylierungsversuch führte unter P-P-Bindungsspaltung nur zu $(\text{PhP})_n$ und $\text{Ph}_2\text{POSiMe}_3$, sowie zu Verbindungen, die man schon bei der Umsetzung von Ph_2PONa mit Me_3SiCl erhält.

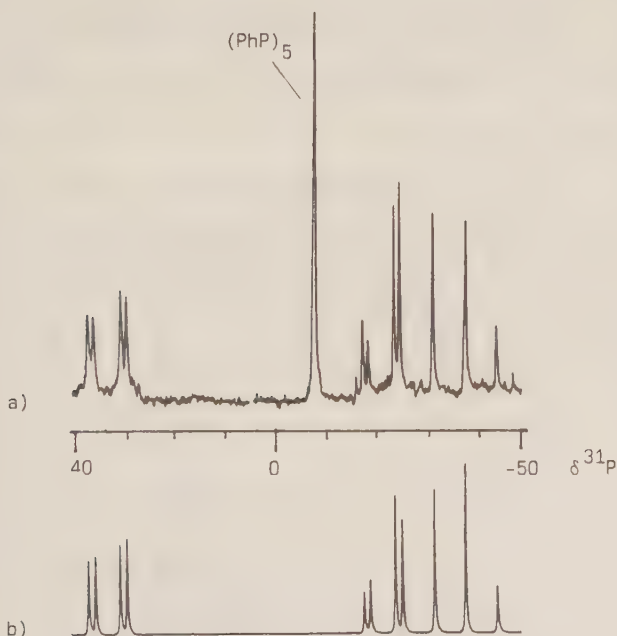
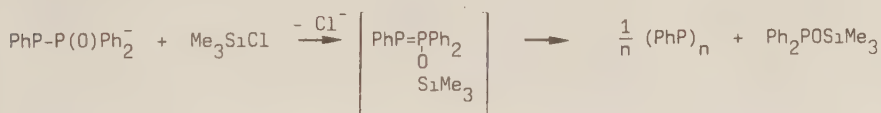


Abb. 19: Experimentelles (a) und simuliertes (b) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $\text{Ph}_2\text{P-PPh-P(O)Ph}_2$ 44 (THF, -50°C)

Tab. 19: ^{31}P -NMR-Parameter von Di- und Triphosphamonoxiden des Typs $\text{PhR}'\text{P}-(\text{PPH})_n-\text{P}(\text{O})\text{R}_2$ (mit $n = 0$ und 1) in THF (25 °C). Daneben sind die $\delta^{31}\text{P}$ -Werte der Monophosphanoxide $\text{R}_2\text{R}'\text{PO}$ angegeben, die bei der Darstellung der Di- und Triphosphamonoxide in den meisten Fällen als Nebenprodukte anfallen.

$\text{PhR}'\text{P}_\text{A}-\text{P}_\text{B}(\text{O})\text{R}_2$			$\text{PhR}'\text{P}_\text{A}-\text{P}_\text{C}^{\text{Ph}}-\text{P}_\text{B}(\text{O})\text{R}_2$					
R	R'	$\delta^{31}\text{P}_\text{A}$	$\delta^{31}\text{P}_\text{B}$	$\delta^{31}\text{P}_\text{C}$	$^1\text{J}_{\text{PP}}$	$^2\text{J}_{\text{PP}}$	$^1\text{J}_{\text{PH}}$	$\delta^{31}\text{P}(\text{R}_2\text{R}'\text{PO})$
<u>37</u>	Ph	c) -68.3	40.7		208.0		218.0	17.8 - 22.7 ^a
<u>38</u>	Ph	c) -86.2	40.5	-47.0	AC 226.0 BC 263.0	13.0	224.0	17.8 - 22.7 ^a
<u>39</u>	NMe ₂	-90.2	44.0		148.4		b)	22.9 - 24.0 ^a
<u>40</u>	EtO	-90.5	32.8		172.1		215.4	9.4
<u>41a</u>	Ph	c) -49.8	37.5		225.3			30.5
<u>41b</u>	Et	-33.2	33.7		216.2			28.9
<u>41c</u>	Ph	-32.3	34.3		218.0			27.1
<u>42a</u>	NMe ₂	-56.3	46.4		180.2			38.7
<u>42b</u>	NMe ₂	-41.8	44.8		176.4			
<u>42c</u>	NMe ₂	-40.0	43.6		171.0			
<u>43a</u>	EtO	-58.0	36.3		194.3			29.5
<u>43b</u>	EtO	-42.6	36.0		193.0			32.2
<u>43c</u>	EtO	-42.0	35.4		192.2			25.8
<u>44</u>	Ph	-20.8	33.9	-35.7	AC 202.0 BC 210.0	36.0		25.0

a) Die $\delta^{31}\text{P}$ -Werte sind $[\text{H}^+]$ -abhängig; b) wegen zu geringer Intensität aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR nicht zu entnehmen
c) bei Temperaturen < -10 °C vermessen.

10. (PhP)₅-Abbau mit dem Triphenylstannid-Anion

Kapitel 8. und 9. erlauben es, den (PhP)₅-Abbau mit Amiden und Phosphiden zu vergleichen. Der Unterschied kommt insbesondere im Gleichgewicht <10.1> zum Ausdruck.



Ebenso sollten die Abbaugleichgewichte, wie sie in Kap. 5 mit Carbanionen beschrieben sind, stärker nach rechts tendieren, wenn statt der Carbanionen Alkaliverbindungen der homologen Elemente (Si, Sn) eingesetzt werden. Die in diesem und dem folgenden Kapitel (11.) zu berichtenden Ergebnisse bestätigen dies. Dabei erweist sich der Abbau mit Triphenylstannid als besonders nützlich. Er soll deshalb zunächst behandelt werden. Danach folgt der Abbau von (PhP)₅ mit Silylalkali-Verbindungen.

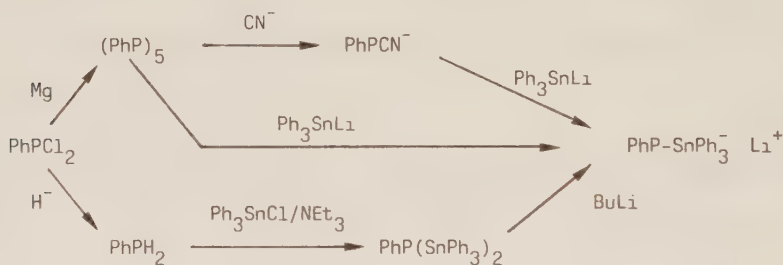
10.1.1. Umsetzung von (PhP)₅ mit Ph₃SnLi

Eine fünffach molare Menge Ph₃SnLi baut (PhP)₅ vollständig ab. Mit weniger Ph₃SnLi bleibt ein Teil des Cyclophosphans unumgesetzt (Versuch 68). Die Spektren der Reaktionslösungen (s. Abschnitt 10.2.) bieten außerdem Anhaltspunkte für die Beteiligung von (PhP)₂SnPh₃⁻.



Das Abbaugleichgewicht <10.3> ist reversibel. Beim Einengen und Abkühlen der Reaktionslösung fällt Ph₃SnLi als schwerstlösliche Komponente aus; im gleichen Maße steigt der (PhP)₅-Anteil in

der verbleibenden Lösung an (Versuch 68). Zu 45ay gelangt man auch durch nucleophile Verdrängung des Cyanidliganden im PhPCN^- 13 mit Ph_3Sn^- (zur nucleophilen Verdrängung von CN^- in PhPCN^- siehe auch Kap. 5. und 7.3.). SCHUMANN erhielt 45ay durch Spaltung einer Phosphor-Zinn-Bindung im Bis(triphenylstannyl)phenylphosphan mit n-Butyllithium in Lösung, aus der 45ay jedoch nicht unzersetzt isoliert werden konnte [310]. Zusammengenommen bieten sich damit folgende Darstellungswege:



Bei allen Darstellungen von $\text{PhP-SnPh}_3\text{Li}$ beobachtet man dafür im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei Signale bei $\delta = -91$ und -151 . Sie werden der monomeren 45ay bzw. dimeren 45by Verbindung zugeordnet:



Ihr Verhältnis wird von der eingesetzten Menge von Ph_3Sn^- nicht beeinflusst, wohl dagegen von der Konzentration der Reaktionslösung. Mit sinkender Konzentration nimmt der Anteil des Monomeren zu (s. Abb. 20, Versuch 69). Ein entsprechendes Dimerisierungsgleichgewicht wird auch für Trialkylstannylcarboxylate gefunden. Auch dort nimmt erwartungsgemäß der Monomerenanteil mit steigender Verdünnung zu [311 - 313].

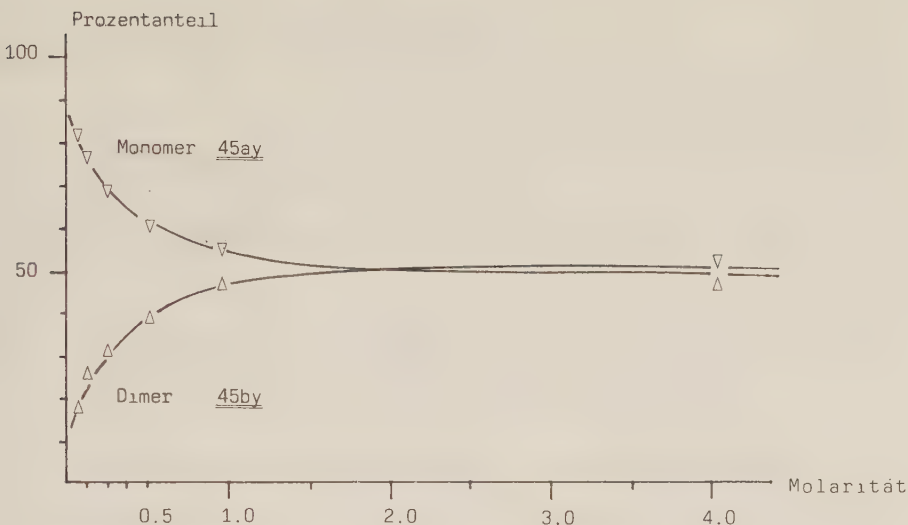


Abb. 20: Konzentrationsabhängigkeit des Gleichgewichtes

$2 \text{ PhP-SnPh}_3\text{Li} / [\text{PhP-SnPh}_3\text{Li}]_2$ (in THF, 25 °C)

Beim Absenken der Temperatur läßt sich das Gleichgewicht nur geringfügig zu Gunsten des Dimeren (auf ein Verhältnis von 57:43) verschieben (Versuch 70).

Großen Einfluß nimmt die Zugabe von (das Lithiumkation komplexierende) [12]Krone-4. Bei steigender Konzentration des Kronenethers in der Lösung kehrt sich das Mengenverhältnis von 45ay:45by = 67:33 bei einem Äquivalent [12]Krone-4 auf 31:69 um (s. Abb. 21)(Versuch 71).

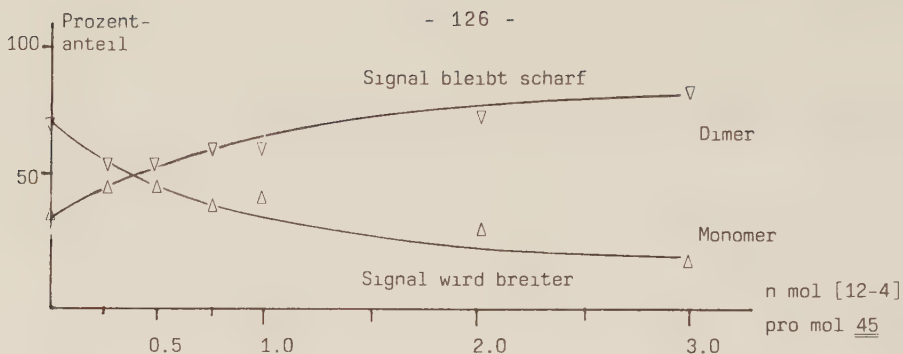


Abb. 21: Abhängigkeit des Gleichgewichtes
 $2 \text{ PhP-SnPh}_3\text{Li} / [\text{PhP-SnPh}_3\text{Li}]_2$ von der [12]Krone-4-
 Konzentration (in THF, 25 °C).

Beide Abbauprodukte zeigen mit Acetylenen, Alkylhalogeniden oder Chalkogenen die gleiche Reaktivität (s. dazu folgende Kapitel).

Das Dimere 1by schließt sich dem Lithiumtriphenylstannylsulfid an. Dieses entsteht ganz entsprechend durch den nucleophilen Abbau des Schwefelringes und wird als Dimer (vermutlich als Vierring) isoliert [314].

10.1.2. Umsetzung von $(\text{PhP})_5$ mit Ph_3SnNa

Die Umsetzung von $(\text{PhP})_5$ mit Ph_3SnNa bewirkt den gleichen Abbau wie mit Lithiumstannid. Das Dimerisierungsgleichgewicht liegt hier stärker auf Seiten des Monomeren. Zum Abbau tritt hier außerdem die Reduktion von $(\text{PhP})_5$ (Versuch 73).



Diese Reduktion ist z.T. auf die Gegenwart von Natrium-naphthalin (durch Zugabe von 0.1 Äquivalent Naphthalin bei der Metallierung von Ph_3SnCl) zurückzuführen.

10.2. ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Spektren

Stannylsubstituenten bewirken im allgemeinen einen deutlichen Hochfeldshift [315]. Für 45ay zeigt das ein Vergleich mit anderen Phenylphosphiden (Abb. 22). Die Abbauprodukte 45ay und 45by sind im ^{31}P -NMR-Spektrum durch ihre Zinnsatelliten als Verbindungen mit einer direkten Zinn-Phosphorbindung zu erkennen. Die Zinnsatelliten von 45ay sind im ^{31}P -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur so stark verbreitert, daß sie im Grundrauschen verschwinden. Erst bei einer Absenkung der Temperatur unter -50°C ist eine Messung von J_{PSn} möglich. Die gefundenen Werte von $J_{\text{P}^{119}\text{Sn}} = 1431 \text{ Hz}$ (auch aus dem ^{119}Sn -NMR-Spektrum erhalten) und von $J_{\text{P}^{117}\text{Sn}} = 1362 \text{ Hz}$ sind etwas höher als fast alle bisher bekannten [318]. Für Stannylphosphane wurden $J_{\text{P}^{119}\text{Sn}} = 791 - 1297 \text{ Hz}$ gefunden. Nur im Stannaphosphen $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{Sn}=\text{P}-\text{Ttb}$ ist mit $J_{\text{P}^{119}\text{Sn}} = 2295 \text{ Hz}$ eine wesentlich höhere Zinn-Phosphorkopplung bekannt [318].

Der Anteil für jedes Satellitenpaar beträgt im Mittel 8.3 % der Gesamtintensität. Dies zeigt (bei einer natürlichen Häufigkeit von ^{119}Sn mit 8.6 % und von ^{117}Sn mit 7.6 %), daß nur eine Ph_3Sn -Gruppe an das Phosphoratom gebunden ist.

Bei Raumtemperatur ist J_{PSn} nur über die ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie zugänglich. Dabei wurde $J_{\text{P}^{119}\text{Sn}} = 1361 \text{ Hz}$ gefunden (s. dazu Tab. 19).

45by zeigt mit $\delta^{31}\text{P} = -91$ eine Verschiebung zu tiefem Feld im Vergleich zu 45ay. Das entspricht der allgemein beobachteten Tieffeldverschiebung beim Übergang von Phosphid zum Phosphan.

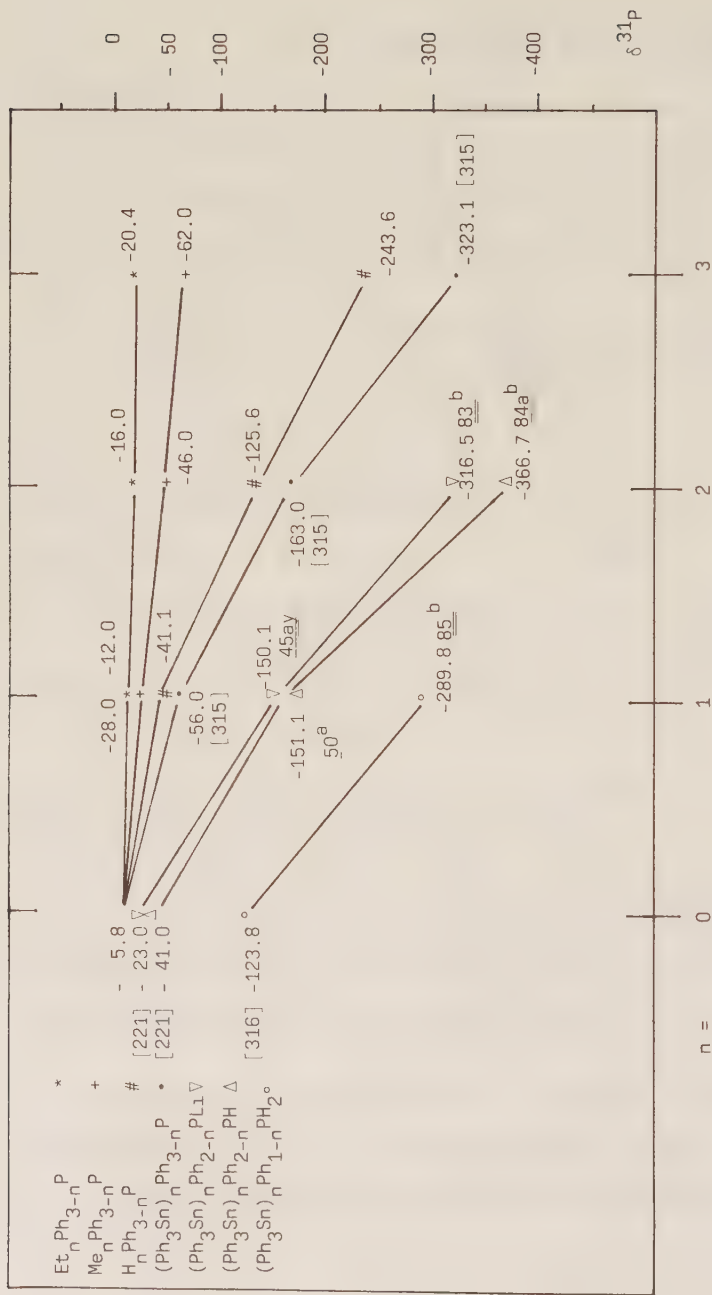


Abb. 22: $\delta^{31}\text{P}$ beim Ph/Ph₃Sn-Austausch (und zum Vergleich beim Ph/H bzw. beim Ph/Me und Ph/Et-Austausch) in verschiedenen Verbindungsreihen. (a) s. Kap. 10.3.2. (b) s. Kap. 14.
Alle $\delta^{31}\text{P}$ -Werte, die nicht gesondert mit einem Literaturzitat belegt sind, wurden [173]/Bd. 1 oder [206] entnommen.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum eines Monomer/Dimer-Gemisches (Abb. 24) bleiben auch bei 45 °C beide Signale erhalten. Bei Temperaturerniedrigung verbreitert sich das Signal des Dimeren und geht unterhalb von -70 °C in zwei eng benachbarte Linien über (Versuch 70).

Für den Abbau von $(\text{PhP})_5$ mit Ph_3SnLi ergibt sich nun folgendes Bild:

Das monomere $\text{PhPSnPh}_3\text{Li}$ steht mit seinem Dimeren in einem konzentrationsabhängigen Gleichgewicht. Das Dimer zeigt statt dem erwarteten A_2X - ein $\text{AA}'\text{X}$ -Spinsystem. Dies läßt auf eine unsymmetrische Anordnung der zwei $\text{PhPSnPh}_3\text{Li}$ -Moleküle schließen. Offenbar bilden sich zwei sehr ähnliche Formen, die bei Raumtemperatur rasch ineinander übergehen.



Die Komplexierung des Lithiumkations durch [12]Krone-4 begünstigt das Dimer. Die Koordination des freien Elektronenpaares zum Metallkation wird weitgehend unterbunden, so daß das Elektronenpaar verstärkt in die d-Atomorbitale des Zinns koordiniert und dadurch das Gleichgewicht Monomer/Dimer zugunsten des Dimeren (bei einem Äquivalent [12]Krone-4 von 33 % auf 54 %) verschiebt (Versuch 71).

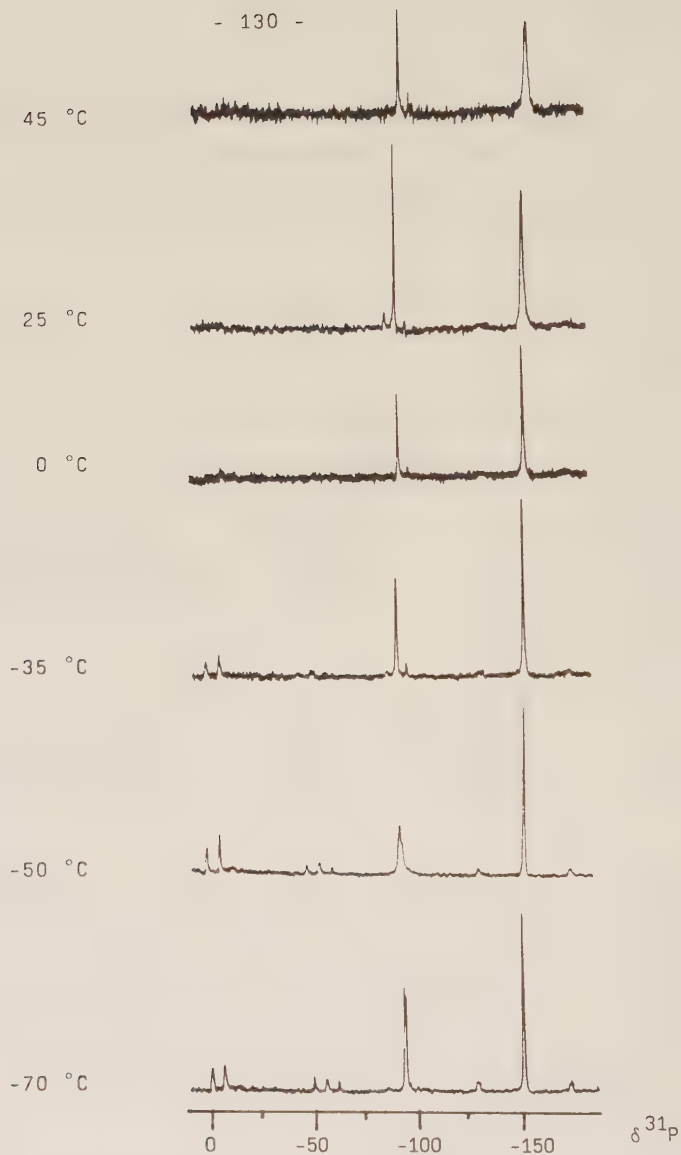


Abb. 24: Temperaturabhängige $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ -NMR-Aufnahmen einer Lösung aus $\frac{1}{5} (\text{PhP})_5 + \text{Ph}_3\text{SnLi}$ (0.5 M, THF)
(bei Temperaturen unter -20°C beginnt Ph_3SnLi -Ausfällung)

Der $\delta^{119}\text{Sn}$ -Wert für 45by beträgt $\delta = -137$. Diese Hochfeldverschiebung gegenüber dem Monomeren ($\delta^{119}\text{Sn} = -50$) ist zu erwarten. Die Koordinationserhöhung am Zinn führt auch in anderen Fällen zu einem Hochfeldshift [312,315]. Insbesondere wird bei der Dimerisierung von Triorganylzinncarboxylaten ebenfalls eine Hochfeldverschiebung von ungefähr 100 ppm beobachtet [311,312,313].

Die Zinnsatelliten des ^{31}P -Signals des Dimeren 45by sind bei Raumtemperatur verbreitert. Außerdem bilden sie offenbar keine einfachen Dubletts (Abb. 23a). Der Frequenzabstand des dominierenden Linienpaars ist mit 315 Hz viel kleiner als J_{PSn} im Monomeren ($\Delta\nu = 1361$ bzw. 1431 Hz). Der Wert läßt sich mit Hilfe der magnetogyrischen Verhältnisse in einen auf ^{117}Sn (308 Hz) und einen auf ^{119}Sn (322 Hz) bezogenen Frequenzabstand aufschlüsseln. Das ^{119}Sn -Signal des Dimeren zeigt eine tripletartige Aufspaltung mit einem Linienabstand von 285 Hz (s. Abb 23b).

Das ^{31}P - und ^{119}Sn -Signal von 45by läßt sich als A- bzw. X-Teil eines AA'X-Spinsystems interpretieren. Der gefundene [326,403] Datensatz führt zu einer befriedigenden Übereinstimmung von beobachtetem und simuliertem Aufspaltungsmuster (s. Abb. 23a, b):

$$\delta^{31}\text{P}_A = \delta^{31}\text{P}_{A'} = -90.4 \quad (\nu = -2912 \text{ Hz})$$

$$\delta^{119}\text{Sn}_X = -136.7 \quad (\nu = -4568 \text{ Hz})$$

$$J_{AA'} = -246 \text{ Hz}; J_{AX} = -375 \text{ Hz}; J_{A'X} = -280 \text{ Hz}$$

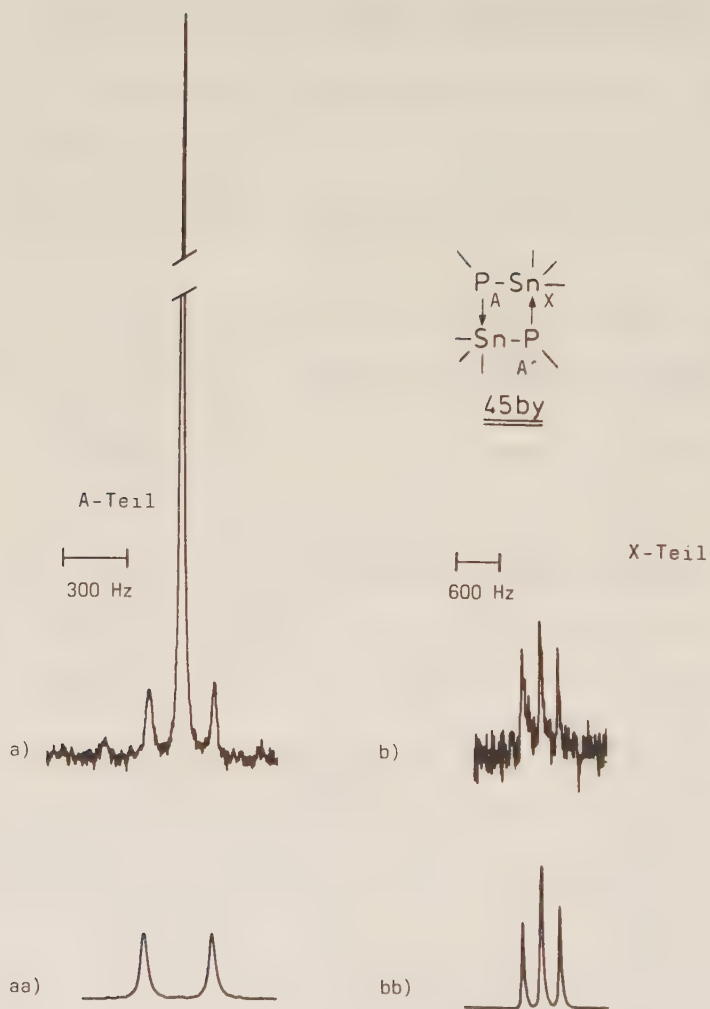
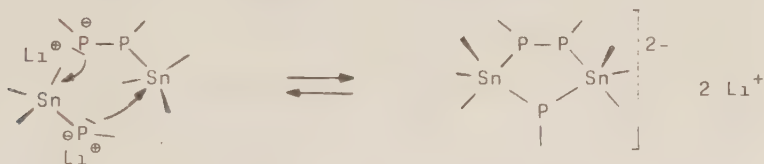


Abb. 23: Experimentelles $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- (a) und $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-(b) sowie das durch Simulation (aa, bb) erhaltene Spektrum von 45by

Neben dem Monomer und Dimer wird bei tiefen Temperaturen noch ein A_2B -Spinsystem im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet (s. Tab. 19, 47y). Da der $\delta^{31}\text{P}$ -Wert von B bei höherem Feld liegt als der von A, ist das Phosphoratom P_B vermutlich mit mehr Stannylresten verbunden als das Phosphoratom P_A . Die ^{31}P -Verschiebung von P_B liegt mit $\delta = -58$ etwas tiefer als die des Dimeren ($\delta = -91$). Der $\delta^{31}\text{P}$ -Wert von P_A liegt dagegen in einem Verschiebungsbereich, der Phenylphosphiden oder Phenylphosphanen entspricht ($\delta P_A = -5$ i. Vgl. zu $\delta(\text{Ph}_2\text{PLi}) = -22$ [220] oder $\delta(\text{Ph}_3\text{P}) = -5$ [173]). Damit stellt 47y das Assoziat aus $(\text{PhP})_n\text{SnPh}_3\text{Li}$ mit $n = 1$ (45ay) und $n = 2$ (46y) dar.



In den ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktionslösung aus $(\text{PhP})_5$ und Ph_3SnNa ist bei Raumtemperatur neben den Signalen von 45ax und 45bx das $AA'XX'$ -Spinsystem von $(\text{PhP})_4^{2-}$ zu erkennen. Der hochfeldige X-Teil ist dabei stark verbreitert. Erst bei Temperaturen unter -10°C werden die Linien des X-Teiles beobachtbar (s. Abb. 25) [35,117]. Bei diesen Temperaturen hat die Intensität der Signale vom Monomer und Dimer stark abgenommen (von ca. 50 % auf insgesamt 10 %) (Versuch 74). Statt dieser sind ein AB -System (zu 25 %) und ein A_2B -System (zu 20 %) entstanden (s. Abb. 25). Während das A_2B -System in Lösungen aus $(\text{PhP})_5$ und

Ph_3SnLi gefunden und als Assoziat aus Monomer und Diphosphid identifiziert wurde, zeigt sich das AB-System 46x erstmals hier. Aufgrund der ^{31}P -Verschiebungen ($\delta P_A = -26$; $\delta P_B = -73$) wird es dem $(\text{PhP})_2\text{SnPh}_3\text{Na}$ 46x zugeordnet.

In Arylmethyl- und in Triphenylsilylanionen [323,325] findet man beim Austausch des Natrium- gegen das Lithiumkation einen Übergang vom Kontaktionenpaar zum Solvens-getrennten Ionenpaar. Daher würde man auch für $\text{PhPSnPh}_3\text{Li}$ in THF eine freiere Verfügbarkeit des Elektronenpaares am Phosphor erwarten. Dies sollte dann in die d-Atomorbitale des Zinnatoms koordinieren. Tatsächlich findet man (bei 25 °C, THF, 0.5 M) bei der Umsetzung von $(\text{PhP})_5$ mit Ph_3SnNa einen höheren Anteil des Monomeren (82 %) als bei der Umsetzung mit Ph_3SnLi (67 %) (s. Versuch 73). Die Zugabe von [18]Krone-6 bewirkt durch die Komplexierung des Metallkations (in Anschluß zu dem bei der Umsetzung mit Ph_3SnLi Gesagten) wieder einen Anstieg des Dimeren (bei 1 Äquivalent [18]Krone-6 von 18 % auf 72 %) im Vergleich zum Monomeren (Versuch 75).

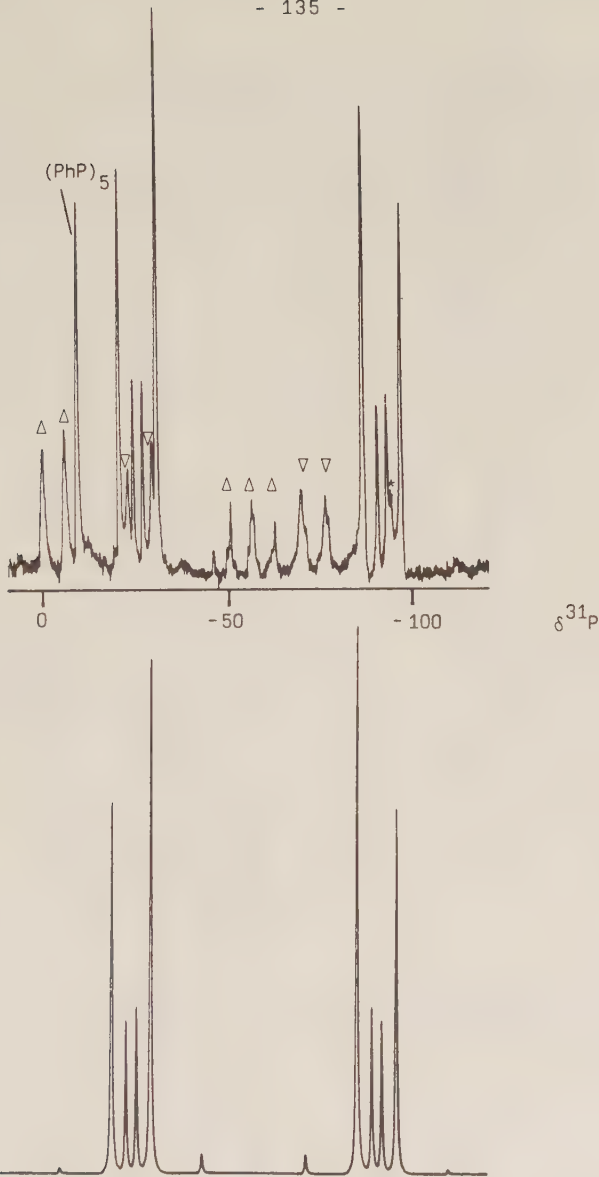


Abb. 25: Experimentelles $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer Lösung von $1/5 (\text{PhP})_5 + \text{Ph}_2\text{SnNa}$ (THF, 25°C) (oben) und simuliertes Spektrum (unten) für $(\text{PhP})_4\text{Na}_2$; Parameter s. Tab. 19.
 $(*) = \underline{45\text{bx}}$; $(\nabla) = \underline{46\text{x}}$, AB; $(\Delta) = \underline{47\text{x}}$, A_2B

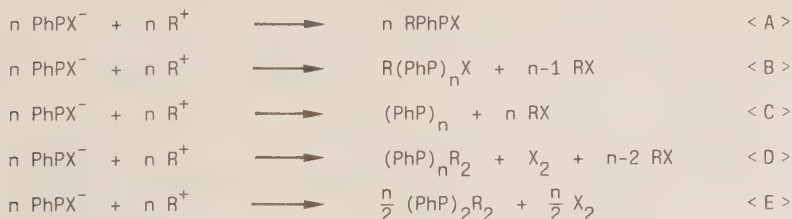
Tab. 19: ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Daten der Produkte aus der Umsetzung von $(\text{PhP})_5$ mit Ph_3SnM
(M = Li, Na), 0.5 M in THF bei 25 °C und bei -60 °C

	M^+	$\delta^{31}\text{P}$ -60°C 25°C	J_{PP} (Hz)	$\delta^{119}\text{Sn}$ -60°C 25°C	$J_{\text{P}119\text{Sn}}$ (Hz) -60°C 25°C	$J_{\text{P}119\text{Sn}}$ (Hz) -60°C 25°C
<u>45ax</u>	Na	-146.4	-157.1	- 51.8	1339.0 ^{dc}	1282.0 ^{dc}
<u>45ay</u>	Li	-149.8	-150.7	- 47.3	1431.0 ^{bc}	1362.1 ^c
<u>45bx</u>	Na	- 94.2 - 94.9	- 96.0	-138.0	331 ^{9c}	
<u>45by</u>	Li	- 94.1 - 94.8	- 90.7	-137.0	AX ^h -375 A'X -280	
<u>46x</u>	Na	[AB]A - 25.9 ^a B - 72.9	AB	206.6	e)	e)
<u>47x</u>	Na	[A ₂ B]A - 1.5 B - 57.7	AB	185.7	e)	e)
	Li	[A ₂ B]A - 5.7 B - 57.0	AB	193.0	e)	e)
	Na	[AA'XX']A - 25.7 ^f X - 90.5	AX 329 ^f AX' 1 AA' 285 XX' 288			

a) stark verbreiterte Linien; b) aus dem ^{119}Sn -NMR-Spektrum entnommen; c) aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum entnommen d) bei 0 °C
e) aufgrund zu geringer Intensität nicht zu beobachten f) AA'XX' wurde mit dem DAVIN-2-Simulationsprogramm [326]
gelöst und mit den Daten von $(\text{PhP})_4\text{Na}_2$ [177] verglichen: $\delta_{\text{A}} = -26.6$; $\delta_{\text{X}} = -91.4$; AX: 323.1; AX': -12.3; AA' = 310.6
XX' = 310.2 g) Frequenzabstand der Zinnsatelliten h) durch Simulation [326,403] erhalten, s. Text

10.3. Reaktionen von Lithiumphenyltriphenylstannylphosphid 45y

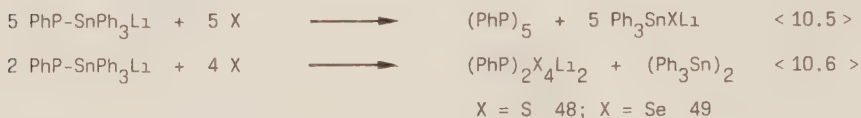
Die bisher zum Abbau von $(\text{PhP})_5$ verwendeten Nucleophile waren im Vergleich zum Phosphor hinsichtlich ihrer Elektronegativität größer (NR_2^- , OR^-) oder etwa gleich (R_2P^- , R_2PX^- , CR_3^- , CN^-) (vgl. Kap. 5. bis 9.). Die neu hinzukommenden Nucleophile Ph_3Sn^- und Ph_3Si^- (s. folgendes Kap. 11) sind jetzt elektropositiver als der Phosphor. Der $(\text{PhP})_5$ -Abbau mit den Zinn- bzw. Siliciumorganylanionen gewinnt damit einen gewissen Reduktionscharakter (wie er verstärkt bei der Reaktion zwischen $(\text{PhP})_5$ und Alkalimetall zu finden ist) (s. dazu Abschnitt 2.5.3.). Dies manifestiert sich bereits in der Bildung von $(\text{PhP})_4^{2-}$ beim $(\text{PhP})_5$ -Abbau mit Ph_3SnNa (Abschnitt 10.1.2.). Deutlicher tritt der Reduktionscharakter bei den Reaktionsprodukten des Stannylphosphids mit Elektrophilen zu Tage. Die Umsetzung der bislang vorgestellten Phenylphosphide aus dem Abbau von Cyclophosphan mit CH_3^- , CN^- , NR_2^- oder R_2PO^- führte in erster Linie zu Phosphanen des Typs $\text{R}(\text{PhP})_n\text{X}$ ($n = 1, 2, 3$) (gemäß Gleichung <A> und) und durch "Kurzschlußreaktion" zu $(\text{PhP})_n$ (gemäß Gleichung <C>). Wie in den folgenden Abschnitten gezeigt, erhält man nun nach <D> und <E> daneben auch Reaktionsprodukte der Zusammensetzung $(\text{PhP})_n\text{R}_2$ ($n = 1, 2, 3$) unter Oxidation des Nucleophils zu $\text{Ph}_3\text{Sn-SnPh}_3$.



10.3.1. Umsetzung von 45y mit Chalkogenen

10.3.1.1. Darstellung von Dilithiumdiphenyltetrathio- und tetraselenohypophosphonat 48 und 49

45y setzt sich mit Chalkogenen auf folgenden zwei Reaktionswegen um:



In welchem Maße einer dieser beiden Wege beschritten wird hängt zum einen vom Chalkogen und zum anderen vom Molverhältnis Stannyolphosphid/Chalkogen ab. Mit Tellur wird 45y nach $<10.5>$ vollständig zu $(\text{PhP})_5$ umgesetzt (Versuch 76); bei der Selenierung und Schwefelung werden dagegen beide Reaktionsweisen beobachtet (Versuch 77 und 78). Bei einem $\text{PhPSnPh}_3\text{L}_1\text{:X}$ -Verhältnis von 1:1 verläuft die Umsetzung zum größten Teil nach $<10.5>$, wobei 45y zu $(\text{PhP})_5$ und Ph_3SnX^- abreagiert. Bei einem Verhältnis 45y:X wie 1:2 wird bei der Selenierung zu 57 % Cyclophosphan gebildet, bei der Schwefelung finden sich im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nur 9 % $(\text{PhP})_5$. Hierbei wird das Zinnatom zum Hexaphenyldistannan und das Phosphoratom zum Diphenyltetraseleno- bzw. tetrathiohypophosphonat oxidiert. 48 und 49 kristallisieren dabei mit THF aus. 48 entsteht auch dann, wenn $(\text{PhP})_5$ mit Schwefel zum Phenylldithiophosphonsäureanhydrid umgesetzt [317] und dann mit Kalium reduziert wird [319], was quasi einer Vertauschung der Reaktionsschritte entspricht.



48 schließt sich mit seinen ^{31}P -NMR-Daten und mit den physikalischen Eigenschaften den berichteten des Dikaliumdiphenyl-tetrathiohypophosphonats an. Auch bei der Umsetzung von 45y mit CS_2 wird 48 (neben viel Cyclophosphan) zu 18 % gebildet (Versuch 79).

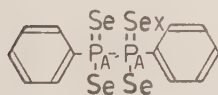
Als Fazit dieser Umsetzungen zeigt sich, daß mit steigender Oxidationskraft (vom Tellur zum Schwefel) sich 48 und 49 in zunehmenden Maße bilden.

10.3.1.2. ^{31}P -NMR- und ^{77}Se -NMR-Spektren von 49

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 49 bilden die ^{77}Se -Sattelliten den A-Teil eines $\text{AA}'\text{X}$ -Systems (s. Abb. 26). Das $\text{AA}'\text{X}$ -System ist ein Grenzfall des ABX -Systems [320,321,322] mit $\Delta = \nu_{\text{A}} - \nu_{\text{B}} = 0$. Der A-Teil setzt sich aus zwei in sich symmetrischen Subspektren von je 4 Linien zusammen, die symmetrisch um das Hauptsignal (das durch Bindung zu den Isotopen $^{74,76,78,80,82}\text{Se}$, 92.4 % Häufigkeit, Kernspin $I = 0$) keine Kopplung aufweist) verteilt sind.

Im ^{77}Se -NMR findet sich der X-Teil. Von den 6 Linien, die sich um ein Symmetriezentrum gruppieren, fallen die beiden innersten zusammen. Die Kopplung zwischen den Phosphoratomen $J_{\text{AA}'}$ ergibt sich hierbei zu 145.3 Hz (s. Abb. 27).

Die Spektrenanalyse als ABX -System [320,321] liefert folgende Parameter (s. auch Abb. 28a, b):



$$\delta^{31}\text{P} = 51.5; J_{\text{AX}} = 636.3 \text{ Hz}$$

$$\delta^{77}\text{Se} = -70.2; J_{\text{A-X}} = 4.3 \text{ Hz}$$

$$J_{\text{AA}'} = 145.4 \text{ Hz}$$

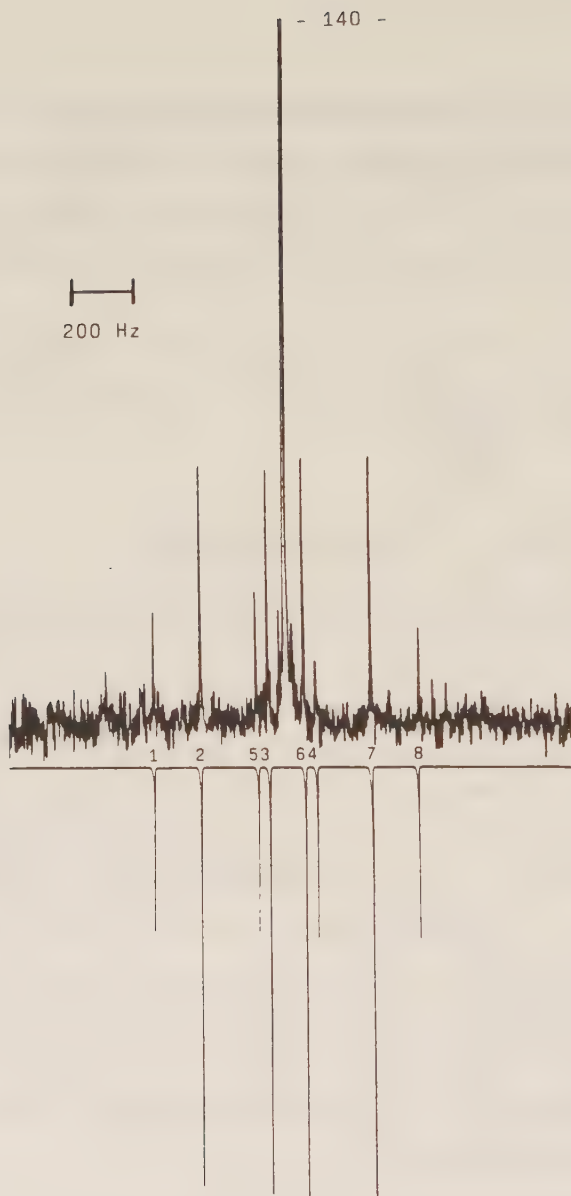


Abb 26: Experimentelles (oben) und simuliertes (unten) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $(\text{PhP})_2\text{Se}_4\text{Li}_2$ 49 (THF, 25 °C).

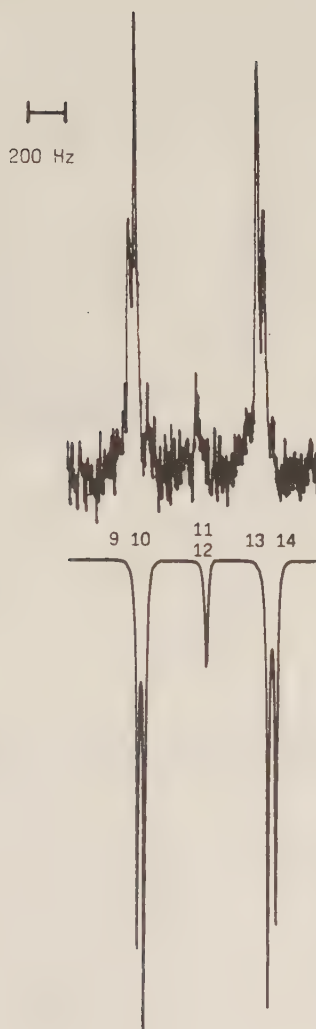


Abb. 27: Experimentelles (oben) und simuliertes (unten)
 $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $(\text{PhP})_2\text{Se}_4\text{Li}_2$ 49 (THF, 25 °C)

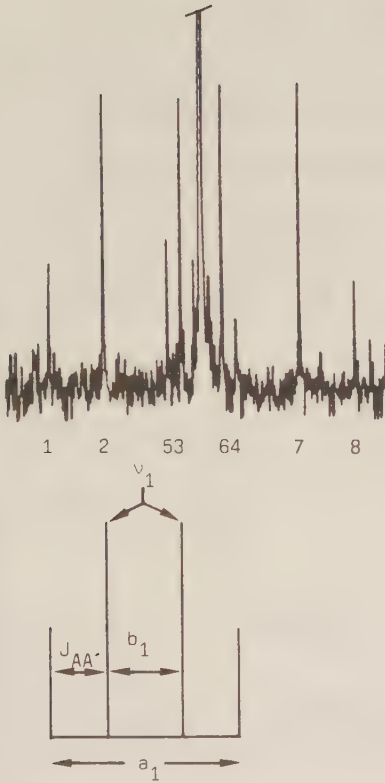
Die Größe der J_{PSe} -Kopplung mit 638.8 Hz ist an der unteren Grenze des Bereichs der bisher bekannten Werte von $J_{P=Se}$ mit $J = -654$ bis -963 Hz [327,328], während die ^{77}Se -Verschiebung recht genau mit der für an Phosphoratome doppelt gebundenen Selenatomen übereinstimmt [328].

Im $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum erfahren die Kohlenstoffatome im Phenylring als X-Teil eines AA'X-Systems eine triplettartige Aufspaltung und belegen damit die Bindungsabfolge Ph-P-P-Ph. Größenordnungsmäßig kann die P-P-Kopplung in Diphosphatanionen aus der Summe der Elektronegativitäten der Substituenten nach der Beziehung $J_{PP} = 113 (\Delta_{EN} - 15.4)$ Hz bestimmt werden [329]. Für 49 ergibt sich demnach (mit $EN_C = 2.5$; $EN_{Se} = 2.4$) J_{PP} zu -90.4 Hz (nach Spektrensimulation ist $J_{PP} = 144.4$ Hz). Für das Dilithiumdiphenyltetraathiohypophosphonat 48 errechnet sich J_{PP} (mit $EN_S = 2.5$) zu -45.2 Hz.

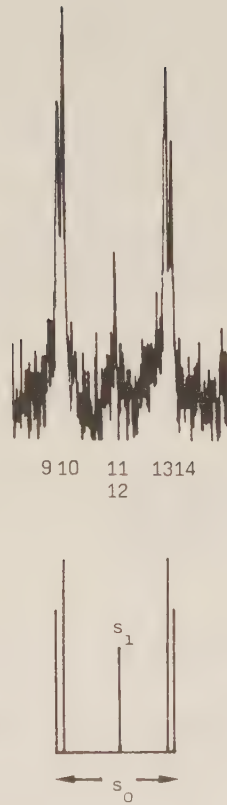
Tab. 23: Frequenzlinien (in Hz) von A- und X- Teil des AA'X-spinsystems von $(PhPSe_2)_2Li_2$ (mit Intensitäten) (d_6 -Aceton)

$f_1 = 2014.9$ (30)	$f_9 = 2251.1$ (51)
$f_2 = 1870.3$ (76)	$f_{10} = 2216.9$ (94)
$f_3 = 1661.0$ (94)	$f_{11} = \}$ 1902.2 (20)
$f_4 = 1516.6$ (40)	$f_{12} =$
$f_5 = 1699.4$ (60)	$f_{13} = 1584.4$ (84)
$f_6 = 1554.8$ (81)	$f_{14} = 1551.4$ (53)
$f_7 = 1345.2$ (76)	
$f_8 = 1201.2$ (39)	

a)



b)



$$\nu_1 = 1765.6 \text{ Hz}; \nu_2 = 1450.0 \text{ Hz}$$

$$a_1 = a_2 = 498.3 \text{ Hz}; b_1 = b_2 = 209.5 \text{ Hz}$$

$$\Delta = \sqrt{a_1 b_1} = \sqrt{a_2 b_2} = 323.1 \text{ Hz}$$

$$\nu_A = \nu_B = \frac{1}{2} (\nu_1 + \nu_2) = 1607.8 \text{ Hz}$$

$$J_{AX} = \nu_1 - \nu_2 + \Delta = 638.8 \text{ Hz}$$

$$J_{A'X} = \nu_1 - \nu_2 - \Delta = -7.4 \text{ Hz}$$

$$J_{AA'} = \frac{1}{2} (a_1 - b_1) = \frac{1}{2} (a_2 - b_2) = 144.4 \text{ Hz}$$

$$s_1 = f_{11} - f_{12} = 0 \text{ Hz}$$

$$s_0 = f_9 - f_{14} = 699.7 \text{ Hz}$$

$$I_1 = \frac{1}{2} (I_{11} + I_{12}) = 20$$

$$I_0 = \frac{1}{2} (I_9 + I_{14}) = 104$$

$$J_{AA'} = \frac{1}{2} s_0 \sqrt{I_1 / I_1 + I_0} = 140.5 \text{ Hz}$$

Abb. 28: Spektrenanalyse vom A-Teil (a) und vom X-Teil (b) des AA'X-Spin-systems von 49 nach [320,321]

10.3.2. Protonierung von 45y

Bei der Protonierung von 45y mit CF_3COOH werden zwei Reaktionswege beschriftet. Zum einen bildet sich Phenyltriphenylstannylphosphan 50a. In THF-Lösung ist 50a jedoch nur begrenzte Zeit stabil. Es zerfällt in 1,2-Diphenyldiphosphan 51a und dismutiert zu Bis(triphenylstannyl)phenylphosphan und Phenylphosphan. Zum anderen bildet sich (nach Gleichung <C> , Abschnitt 10.3.) in einer "Kurzschlußreaktion" (zu ca. 35 %) wieder Cyclophosphan zurück (Versuch 80).

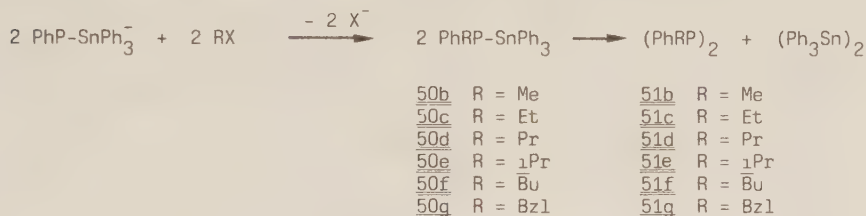


Beim ^{31}P -NMR-Signal von 50a zeigt die Intensität der ^{119}Sn -Satelliten (9.5 % der Intensität des Hauptsignales bei einer natürlichen Häufigkeit von 8.58 % für ^{119}Sn) die Nachbarschaft nur einer Ph_3Sn -Gruppe an. Die übrigen NMR-Daten finden sich in Tab. 21.

51a erhält man durch Oxidation von PhHPK mit Dibromäthan [330,331] oder in besseren Ausbeuten aus Bis(trimethylsilyl)diphenyldiphosphan und Methanol [331]. Wie in Abschnitt 3. erwähnt, bildet sich 51a auch reversibel aus $(\text{PhP})_5$ und PhPH_2 [72]. In allen Fällen entsteht 51a als Gemisch zweier Diastereomere (meso 40 %, d,l 60 %) [332].

10.3.3. Umsetzung von 45y mit Alkylhalogeniden: Darstellung der 1.2-Dialkyl-1.2-diphenyldiphosphane 51b - g

Versetzt man eine Lösung von 45y in THF mit Alkylierungsmitteln RX, so erhält man die 1.2-Dialkyl-1.2-diphenyldiphosphane 51b - g (Versuch 82). Gibt man RX leicht unterschüssig zu (45y : RX < 1) und nimmt sofort ein ^{31}P -NMR-Spektrum auf, so erkennt man die Signale für die Phenyl(triphenylstannyl)alkylphosphane 50b - g (vgl. Tab. 21 und Versuch 81).



Die Signale von 50 verschwinden aber nach einigen Stunden (mit RX = MeI nach einigen Minuten) zugunsten der Signale von 51. Daneben bildet sich in wechselnden Mengen wieder Cyclophosphan zurück. So entsteht bei der Methylierung von 45y mit MeI zu 22 % $(\text{PhP})_5$; das dabei gebildete Ph_3MeSn findet sich bei der Isolierung von 51b in entsprechender Menge im Destillat (Versuch 82aa).



Die Dialkyldiphenyldiphosphane 51 kann man von den übrigen Produkten destillativ trennen. Man erhält sie stets als Gemisch zweier Diastereomere. Für eine bestimmte Verbindung beobachtet man dafür ein immer gleiches Verhältnis von meso-Form und d,l-Racemat. $(\text{PhMeP})_2$ 51b entsteht auch durch Entschwefelung des

1.2-dimethyl-1.2-diphenyldiphosphandisulfids [333] oder aus $(\text{PhP})_5$ mit Kalium und Methyljodid [115,334]. Phenylstannylphosphane PhRP-SnPh_3 sind dagegen bislang nur für $\text{R} = \text{Ph}$, SnPh_3 , GePh_3 oder PbPh_3 [310] als stabil bekannt.

Tab. 21: Phenyl-alkyl(triphenylstannyl)phosphane ArR'PSnR_3

[^{31}P -NMR-Daten in THF, 25 °C, 15 min nach Zugabe von RX zu einer Lösung von 45y in THF; J in Hz]
im Vergleich mit weiteren Arylstannylphosphanen

	Ar	R'	R	$\delta^{31}\text{P}$	$J_{\text{P}^{117}\text{Sn}}$	$J_{\text{P}^{119}\text{Sn}}$	$^1J_{\text{PH}}$	[Lit]
50a	Ph	H	Ph	-150.9	615.4	643.9	190.8	
50b	Ph	Me	Ph	- 97.6	705.0	737.1		
50c	Ph	Et	Ph	- 75.7	706.0	711.8		
50d	Ph	Pr	Ph	- 82.5	692.6	727.3		
50e	Ph	^1Pr	Ph	- 53.6	693.9	723.7		
50f	Ph	Bu	Ph	- 82.0	695.5	726.1		
50g	Ph	Bzl	Ph	- 72.1	690.0	725.0		
	Ph	Ph	Ph	- 56.0	a)	a)		[310,315]
50h	Ph	SiMe_3	Ph	-145.8	716.8	768.0		
50i	Ph	SnPh_3	Ph	-162.1	782.5	818.5		[310,315]
	Ph	Ph	Me	a)	572 ^b	598 ^b		[335,336]
	Ph	H	Me	a)	514.0 ^b	538.0 ^b	187.0	[336,337]
	Ttb	H	c)	-129.7	755.9	791.2	201.7	[318]
	Ttb	H	d)	-100.3	1253.1	1297.2	195.3	[318]
	Ttb	H	e)	-116.0	1053.0	1103.0	205.3	[318]

a) in Lit. nicht angegeben; b) dem ^1H -NMR-Spektrum entnommen c) $\text{SnR}_3 = \text{SnHR}_2'$; d) $\text{SnR}_3 = \text{SnClR}_2'$; e) $\text{SnR}_3 = \text{Sn(OMe)R}_2'$ mit $\text{R}' = \text{CH(SiMe}_3)_2$

Tab. 22: ^{31}P -NMR-Daten und Isomerenverhältnis von 1.2-Di-alkyl-1.2-diphenyldiphosphanen $(\text{PhRP})_2$ in THF, 25 °C.

	R	$\delta^{31}\text{P}$	Prozentanteil	[Lit.]
<u>51a</u>	H	- 67.5 - 71.0	61 39	[72,330-332]
<u>51b</u>	Me	- 36.1 - 39.5	58 42	[201,333,334,338]
<u>51c</u>	Et	- 21.1 - 27.1	60 40	[202]
<u>51d</u>	Pr	- 26.4 - 32.3	57 43	
<u>51e</u>	^iPr	- 10.1 - 15.9	45 55	
<u>51f</u>	Bu	- 25.9 - 32.1	58 42	
	t_{Bu}	- 3.9	a)	[203]
<u>51g</u>	Bzl	- 19.1 - 19.4	49 51	
	Ph	- 15	b)	[173]

a) nur ein Isomeres beobachtet

b) nur ein Isomeres möglich

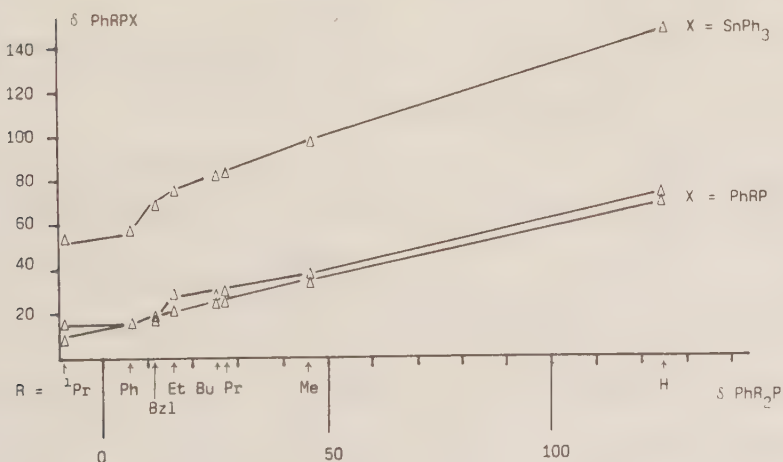
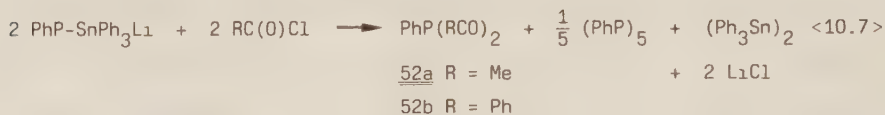


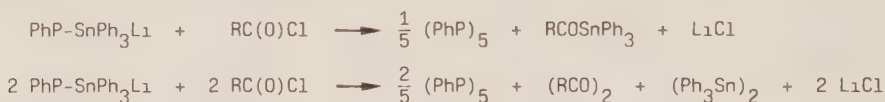
Abb. 39: $\delta^{31}\text{P}$ -Werte von PhRP-SnPh_3 und PhRP-PRPh in Abhängigkeit vom Rest R aufgetragen gegen die $\delta^{31}\text{P}$ -Werte von PhR_2P [173]

10.3.4. Umsetzung von 45y mit Säurechloriden

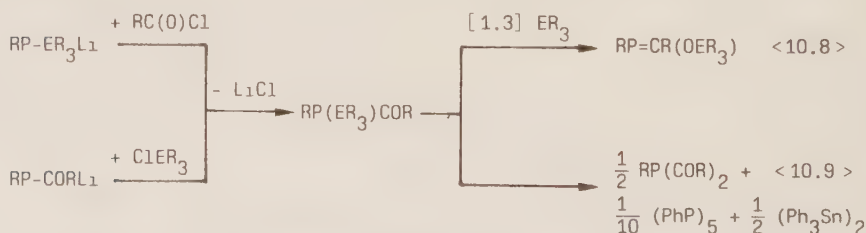
Mit der äquimolaren Menge Säurechlorid RC(O)Cl reagiert 45y zu Phenyldiacylphosphanen (Versuch 85)



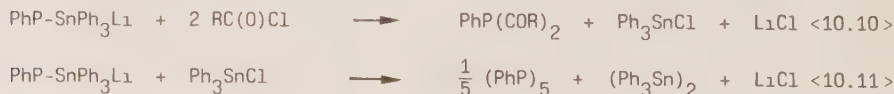
Daneben entsteht Cyclophosphan (zu ca. 60 %) durch die Bildung von Acylstannan und Distannan.



Ein im ersten Schritt nach Gleichung <10.8> entstehendes Phenyl-(triphenylstannyl)acylphosphan oder sein durch Wanderung der Stannylgruppe zum Sauerstoff daraus hervorgehendes Isomer wird nicht beobachtet. Für das Reaktionsergebnis ist die Lage des Gleichgewichtes der [1.3]-Verschiebung wesentlich.



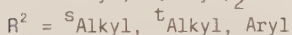
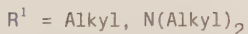
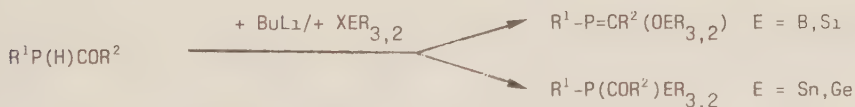
Womöglich wird die Reaktion <10.9> durch noch unverbrauchtes Säurechlorid im Sinne von <10.10> und <10.11> katalysiert.



Die [1.3]-Verschiebung des ER_3 -Restes gelingt erst mit $ER_3 = SiR_3$ (z. B. $R = Me, {}^tBu$ [347,348,349]) und ist als Syntheseweg zu Alkylidenphosphane bekannt. Die Oxophilie steigt also vom Zinn zum Silicium an, eine Beobachtung, die exemplarisch bei den Oxid/Chlorid-Gleichgewichten von Sn und Si gemacht wird:



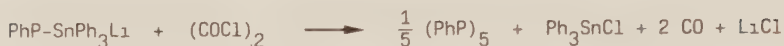
Eine [1.3]-Verschiebung einer Stannylgruppe unterbleibt auch in Acylstannylphosphanen $R^1-P(SnR_3)(COR^2)$, die durch Metallierung der Wasserstoffverbindung und anschließender Umsetzung mit Chlorstannan erhalten werden. Es wandern nur Gruppen ER_3 (bzw. ER_2) mit $E = B, Si$ an den Sauerstoff, während mit $E = Sn, Ge, P$ das Acylphosphan erhalten bleibt [350].



Einen ähnlichen Weg wie <10.7>, nämlich aus einer reduzierten Form des Phosphors in $PhP(SiMe_3)_2$, folgt die bislang bekannte Darstellung von 52a [343].



Mit Oxalylchlorid entsteht nur $(\text{PhP})_5$ (Versuch 85c).



Die Gesamtreaktion läßt sich sinnvoll zusammensetzen aus der Bildung des Diacylphosphans 52 und der Weiterreaktion des gebildeten Ph_3SnCl nach <10.11>. Dies wurde in Versuch 84 gesondert aufgezeigt.

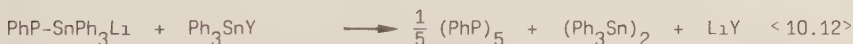
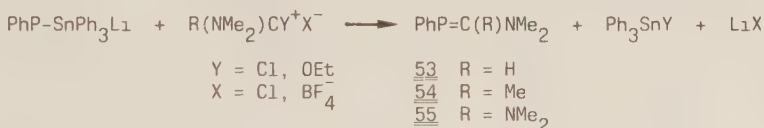
Tab. 24: ^{31}P -Werte von Phenyldiacylphosphanen $\text{PhP}(\text{COR})_2$

R	$\delta \text{ } ^{31}\text{P}$	[Lit]
Me	45.8	[343]
Ph	28.4	[334]
$\frac{1}{2} (1.2\text{-C}_6\text{H}_4)^{\dagger}$	26.8	[343, 351]

10.3.5. Umsetzung von 45y mit Amidchloriden

10.3.5.1. Darstellung von Aminomethylidenphenylphosphanen

Bei der Umsetzung von 45y mit Amidchloriden $R(NMe_2)CCl^+Cl^-$ ($R = H, NMe_2$) entstehen die Aminomethylidenphenylphosphane 53 und 55. Wegen eines fehlenden stabilen Amidchlorids $Me(NMe_2)CCl^+Cl^-$ wurde 45y mit $Me(NMe_2)COEt^+BF_4^-$ (das durch Ethylierung vom Essigsäureamid zugänglich ist) zum 1-Dimethyl-amino-1-methyl-methylidenphenylphosphan 54 umgesetzt. Da- neben bilden sich wieder bedingsabhängige Mengen Cyclophos- phan in Anteilen von 45 - 65 % (bezogen auf 45y).

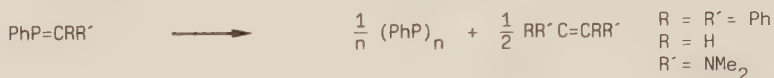


Durch Extraktion mit Hexan können die Aminomethylidenphenylphos- phane 53, 54 und 55 jedoch problemlos vom mitentstandenen $(PhP)_5$ und $Ph_3Sn-SnPh_3$ abgetrennt und anschließend destillativ ge- reinigt werden (Versuch 86, 87 und 88).

Die ^{31}P -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von 53, 54 und 55 stimmen mit denen aus der Literatur überein (s. dazu Tab. 25).

Haben sich die Alkylidenphosphane einmal gebildet, dann sind sie gegen einen Zerfall in $(PhP)_n$ und Alken weitgehend stabil. Ein solcher Zerfall ist bei der Vakuumpyrolyse von Phenylidiphe- nylalkylidenphosphan [340] und bei längerem Bestrahlen von

N,N-dimethylaminomethylidenphenylphosphan 55 [257] beobachtet worden.



Eine Besonderheit zeigt das N,N-dimethylaminomethylidenphenylphosphan 53a. In Reinsubstanz dimerisiert 53a bei Raumtemperatur zum Bis(N,N-dimethylamino)1,5-diphenyl-1,3-diphosphetan 53b [345]. Bei der Umsetzung von 45y mit Dimethylformamidchlorid in THF bei Raumtemperatur bilden sich 53a und 53b in einem Verhältnis von 80 : 20.



Dieser Zugang zu den Aminoalkylidenphosphanen schließt sich an die bekannten Methoden zu ihrer Darstellung an. Allen gemeinsam ist die Kondensation eines Säureamid-Derivats (Säureamid, Amidacetal oder Amidchlorid) mit einem Phosphan mit zwei elektropositiven Resten (X: H, SiMe₃, Li; Y: H, SiMe₃, SnPh₃). Im Vergleich zu Weg A oder B ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei Weg D und E erhöht (sofortiger Umsatz) oder die Energieschwelle der Reaktion ist erniedrigt (vollständige Abreaktion bei Raumtemperatur).

Tab. 25: ^{31}P -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von Aryl-aminomethylenphosphanen $\text{Ar}-\text{P}=\text{C}(\text{R}')\text{NR}_2$ (weitere Daten: V. 86 - 88)

(ausgenommen deren cyclische Vertreter

[352 - 354]

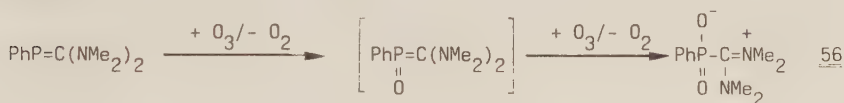
a: in C_6D_6 ; b: in CD_3CN ; c: in C_6H_6

in Abweichung der Literaturwerte wurden gemessen: x) 72.9 y) 200.2 (68.9)^b z) 40.4 (12.2)^b

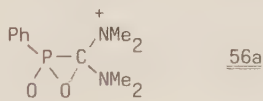


$\text{Ar}-\text{P}=\text{C}(\text{R}')\text{NR}_2$	LM	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^1\text{H}$ (J_{PH} in Hz)	$\delta^{13}\text{C}$ (J_{PC} in Hz)	[Lit.]
<u>53a</u> Ph-P=C(H)NMe ₂	C_6D_6	68.4 ^x	2.4 (3.8) ^a NMe ₂	188.4 (48) ^a PC	[340, 344-346]
	Hexan	69.5	8.6 (14.8) PCH	144.3 (38) C-1	
	Pentan	70.4		40.0 (23) NMe ₂ -cis	
				46.5 (2) NMe ₂ -trans	
Mes-P=C(H)NMe ₂	C_6D_6	57.0	2.5 (4.0) ^a NMe ₂	187.8 (51) ^a PC	[344]
			8.7 (14.8) PCH	137.4 (37) C-1	
				38.8 (37) NMe ₂ -cis	
				45.3 (17) NMe ₂ -trans	
<u>54</u> Ph-P=C(Me)NMe ₂	C_6D_6	86.4	2.6 (4.0) ^a NMe ₂	196.4 (64) ^a PC	[344]
			1.9 (6.0) Me	143.8 (43) C-1	
				21.6 (10) Me	
				41.6 (17) NMe ₂	
<u>55</u> Ph-P=C(NMe ₂) ₂	C_6H_6	28.6	2.2 (2.5) ^c NMe ₂	203.4 (44) ^c NMe ₂	[346]
	CD_3CN	18.2		45.3 (15) ^z NMe ₂ -cis	
	C_6D_6	26.1		46.5 (1) NMe ₂ -trans	
				146.3 (44) ^b C-1	

Das elektronenreiche Phosphaalken 55 nimmt bei der Umsetzung mit Ozon bei Raumtemperatur glatt und selektiv zwei Äquivalente Sauerstoff zu 56 auf. Eine Zwischenstufe wird nicht beobachtet. Hierbei würde man ein ähnlich tieffeldig verschobenes ^{31}P -NMR-Signal erwarten wie für $\text{Ttb-P(=O)(=C(SiMe}_3\text{)Ph)}$ mit $\delta = 153.7$ [357]. Mit weniger Ozon bleibt ein Teil von 55 unverändert, mehr Ozon führt nicht zu Folgeprodukten.



Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist die für 56 beobachtete Tieffeldverschiebung des $\text{sp}^2\text{-C-Atoms}$ ($\delta = 200$, $J_{\text{PC}} = 67$ Hz) [345] im Wesentlichen erhalten geblieben ($\delta = 180$, $J_{\text{PC}} = 91$ Hz). Dies spricht gegen das Vorliegen eines Epoxids 56a (Oxaphosphiran-oxid) und für das zwitterionische Amidinophosphinat 56.



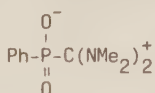
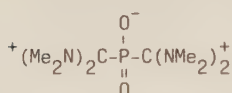
Dieser Befund ist zu vergleichen mit der leichten Ringöffnung von (angenommenen) Aminoepoxiden [359].

Die 56a entsprechenden Thiaphosphiransulfide ließen sich aus Methylenthioxophosphoranen durch (reversible) Aufnahme von Schwefel synthetisieren [355].

56 ist auch aus Phenylphosphonigsäuredimethylester und Tetramethylharnstoffdichlorid zugänglich [360].

Die Oxidation des Tetrakis(dimethylamino)-2-phosphaallyl Kations [361] mit Ozon führt ebenfalls zum Dioxid [362].

56 stellt das Verbindungsglied zwischen diesem und dem Dioxid des Diphenylphosphids, dem Diphenylphosphinat [358], dar.

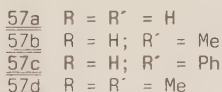
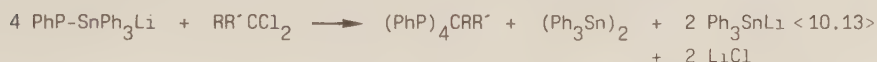


Die Ozonisierung von 53a führt dagegen nicht zu einem eindeutigen Ergebnis. Nach einminütigem Einleiten eines O_2/O_3 -Stromes erkennt man im ^{31}P -NMR-Spektrum die Signale zweier AB-Systeme, die ca. 60 % des als 53a eingesetzten Phosphors enthalten. Die Größe ihrer Kopplungskonstanten ($J = 30$ und 31 Hz) deuten auf keine direkte P-P-Bindung hin. Dieser Befund macht die Oxidation des Dimeren 53b wahrscheinlich.

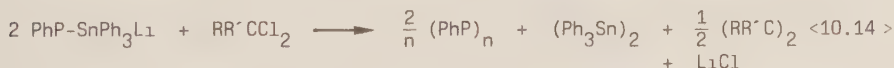
10.3.6. Umsetzung von 45y mit α, α' -Dichloriden

10.3.6.1. Darstellung von 1.2.3.4-Tetraphenyl-1.2.3.4-tetraphospholanen

Bringt man 45y mit äquimolaren Mengen bestimmter α, α' -Dichloride $RR'CCl_2$ zur Reaktion (zur Umsetzung mit Amidchloriden $R(NR_2)CCl_2$ s. Abschnitt 10.3.5.), so werden neben $(PhP)_5$ (bis zu 50 %) die Tetraphenyltetraphospholane 57a - d gebildet. Setzt man 45y mit Dichloriden im Verhältnis 4:1 um, so wird die Bildung von 57 zur Hauptreaktion (Versuch 91a - d).



Bei höheren Zugaben von Dichloriden (45y : Dichlorid < 4:1) steigt wie gesagt der Anteil an Cyclophosphan an den Reaktionsprodukten (Versuch 91aa). Das Dichlorid wird hierbei vermutlich zum Olefin reduziert.



Ähnliches beobachtet BAUDLER [363] bei der Darstellung von $(PhP)_4N^CHex$ aus $(PhP)_4^{2-}$, das bei einer Stöchiometrie von $(PhP)_4^{2-} : C^HexNCl_2 = 1$ entsteht, mit überschüssig zugesetztem Dichlorid aber nur $(PhP)_n$ liefert. Weitere vergleichbare Reaktionen siehe unten.

In allen Fällen ist (laut ^{119}Sn -NMR-Spektrum der Reaktionslösung)

das Hexaphenyldistannan das einzige zinnhaltige Produkt. Wie in den im voranstehenden Abschnitt behandelten Fällen nehmen wir an, daß es sich über Ph_3SnCl und dessen Reaktion mit 45y bildet.

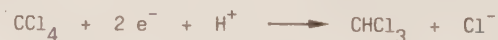
Mehr noch als vom Reaktantenverhältnis ist der Anteil der Tetraphospholane 57 von den Resten R der Dichloride abhängig.

Mit CH_2Cl_2 , Me_2CCl_2 , MeHCCl_2 und PhHCCl_2 wird 45y zu 80 - 100 % in die Tetraphospholane 57a - d überführt (Versuch 91a - d).

Mit HCCl_3 und MeCCl_3 bilden sich neben $(\text{PhP})_5$ die Tetraphospholane 57a (zu 65 %) und 57b (zu 25 %), die schon aus der Reaktion von 45y mit H_2CCl_2 und Me_2CCl_2 bekannt sind (Versuche 91ab und 91bb).

Bei Verwendung von Dichloriden wie Ph_2CCl_2 , $(4\text{-NMe}_2\text{-C}_6\text{H}_4)_2\text{CCl}_2$ $(\text{Cl}_2\text{C}_2)\text{CCl}_2$ oder CCl_4 verschiebt sich die Alternative vollständig auf die Seite von $(\text{PhP})_5$ (Versuch 92).

Für die Dichloride ergibt sich mit steigendem (sinkendem) Anteil der Tetraphospholane (Cyclophosphan) die in Tab. 26 wiedergegebene Ordnung. Sie kann als Folge steigender Oxidationswirkung interpretiert werden. Wie die Gleichungen <10.13> und <10.14> erkennen lassen, stellt die Bildung von $(\text{PhP})_5$ eine weitergehende Oxidation von 45 dar als die Bildung des Tetraphospholane. Das Oxidationsvermögen von Chloralkanen wie CCl_4 nach

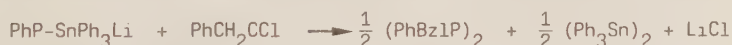


ist bekannt [364,365].

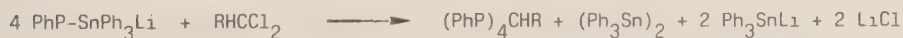
Tab. 26: Anteile von 57 und $(\text{PhP})_5$ (in % Gesamtphosphor) in der Reaktionslösung (25 °C, THF, Molverhältnis 45y : $\text{RR}'\text{CCl}_2 = 4:1$).

$\text{RR}'\text{CCl}_2$	Me_2CCl_2	MeHCCl_2	H_2CCl_2	HCCl_3	PhHCCl_2	MeCCl_3	Ph_2CCl_2	$(4\text{-NMe}_2\text{-C}_6\text{H}_4)_2\text{CCl}_2$	$\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{CCl}_2 \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$	CCl_4
<u>57</u>	100	100	92	78	75	25	0	0	0	0
$(\text{PhP})_5$	0	0	0	0	15	75	70	91	100	100

Mit H_2CCl_2 , Me_2CCl_2 oder MeHCCl_2 entsteht bei der 4:1-Umsetzung kein $(\text{PhP})_5$ (Versuch 91a,b,d). Bereits mit PhHCCl_2 bildet sich zu 15 % $(\text{PhP})_5$, daneben (zu 10 %) auch $(\text{PhBzIP})_2$ 51g (Versuch 91c). Dessen Bildung kann durch Reduktion des Benzalchlorids zum Benzylchlorid plausibel gemacht werden (vgl. Alkylierung von 45y, Abschnitt 10.3.3.1.).



Auch HCCl_3 und MeCCl_3 erfahren eine Reduktion zu CH_2Cl_2 und MeHCCl_2 .

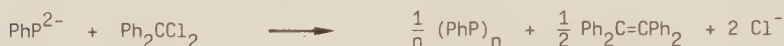


R = H 57a

R = Me 57b

Der für die Reaktion nötige Chlorwasserstoff wird wahrscheinlich aus einem weiteren Teil der Dichloride abgespalten.

ISSLEIB erhielt bei der Umsetzung von $(\text{PhP})_3^{2-}$ mit 1.1-Dichlor-cyclohexan oder mit Benzophenondichlorid ebenfalls nur $(\text{PhP})_5$ [366]. Ähnliche Resultate wurden von ihm bei der Umsetzung von PhP^{2-} mit Ph_2CCl_2 , CHCl_3 und CCl_4 gefunden. Dabei entstanden neben unidentifizierten phosphorhaltigen Produkten wiederum $(\text{PhP})_n$ und mit Ph_2CCl_2 Tetraphenylethylen [367].



Noch stärker elektronenabziehend wirkt das Dichlormethylendimethylimmoniumchlorid, das 45y (und auch $(\text{PhP})_5$) bis zum Phenyl-dichlorphosphan oxidiert (Versuch 93).



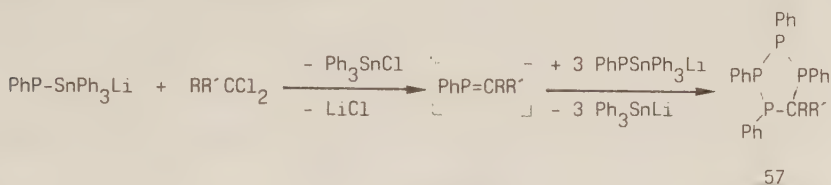
Daß Phenylphosphane und Phenylphosphide mit Oxidationsmitteln zu $(\text{PhP})_5$ oxidiert werden, ist auch von anderen Reaktionen bekannt (s. Kap. 2.2.6.).

Wie im vorausgegangenen Kapitel 10.3.5. gezeigt, bilden sich Alkylidenphosphane aus 45y und aminosubstituierten (ionischen) Dichloriden:

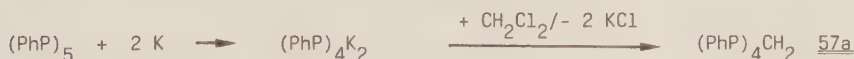


Auch die Dichloride sollten analog reagieren. Das würde zu Phenylalkylidenphosphanen $\text{PhP}=\text{CRR}'$ ($\text{R} = \text{R}' = \text{H, Me}$; $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{Me, Ph}$) führen. Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung wird jedoch kein Signal (auch nicht kurz nach dem Zusammengeben von 45y und $\text{RR}'\text{CCl}_2$) im erwarteten Verschiebungsbereich von ca. $\delta^{31}\text{P} = 290$ [368] beobachtet. Solche niedrig substituierten Alkylidenphos-

phane sind unbekannt und sicher auch kinetisch instabil. Erst mit einem sterisch anspruchsvollen Rest am Phosphor ist ein Vertreter, das $\text{TtP}=\text{CH}_2$, bekannt [368,269]. Diese Alkylidenphosphane könnten nichtsdestoweniger intermediär gebildet werden und unter Cycloaddition eines Triphosphinidens $(\text{PhP})_3$ oder durch schrittweise Anlagerung dreier PhP-Einheiten zu den Tetraphospholanen 57 weiterreagieren.



Auch hier wird die Bildung des Fünfringes bevorzugt. Wie von anderer Seite gezeigt, bilden sich 1.2.3.4-Tetraphenyl-1.2.3.4-tetraphospholane aus dem Triphosphid-Dianion $(\text{PhP})_3^{2-}$ und α, α' -Dichloriden [366,370]. $(\text{PhP})_4\text{CH}_2$ 57a wurde von BAUDLER aus $(\text{PhP})_4\text{K}_2$ und CH_2Cl_2 erhalten [370,373]. Dort war die Tetraphosphankette aber bereits vorgegeben.

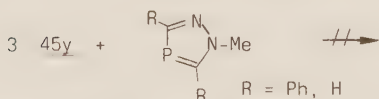


Die Tendenz zur Addition an die P=C-Bindung zeigt auch schon das Phenyldimethylaminomethylidenphosphan 53a, das leicht zu 53b dimerisiert (s. Abschnitt 10.5.1.). Eine Umsetzung von 45y mit 53a zu einem denkbaren $(\text{PhP})_4\text{C}(\text{NMe}_2)\text{H}$ wird aber nicht beobachtet (Versuch 94). Auch mit einem anderen Phosphaalken $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{H}$

(R = CH(NMe₂)P(O)(EtO)₂) [371] gelingt mit 45y kein Phosphankettenaufbau. Es entsteht zum Teil wieder 53a (Versuch 95). Phosphaalkene vermögen aus Diazoalkanen Carbene zum Dreiring aufzunehmen [372].



Das ist insbesondere an Azaphospholen gezeigt worden. Die Anlagerung eines Phosphinidens aus 45y an 1.2.4-Diazaphosphole gelingt indes nicht (Versuch 96). So entsteht z.B. bei der Umsetzung von 45y mit Pyrdo(1.2-a)-1.3.4-diazaphosphol lediglich (zu 26 %) das Tetraphospholan 57a

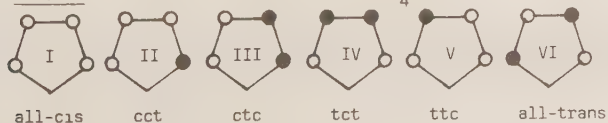


10.3.6.2. NMR-Spektren und Struktur der Tetraphospholane

Die Tetraphospholane 57a und 57b zeigen im ^{31}P -NMR-Spektrum die Linien eines $\text{AA}'\text{XX}'$ -Spinsystems, dessen Parameter durch Simulation [374] erhalten wurden (s. Abb. 30 und 31) und im Falle von 57a mit den Literaturdaten [373] verglichen werden konnten. Verwendet man am α -Kohlenstoff einfach substituierte α, α' -Dichlorverbindungen HRCCl_2 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$), so sieht man im ^{31}P -NMR-Spektrum die Linien eines Systems mit niedrigerer Symmetrie (Abb. 32). Durch die unterschiedlichen Reste am Ringkohlenstoff (C-5) wird die Entartung des $\text{AA}'\text{XX}'$ -Systems zugunsten eines ABXY -Systems aufgehoben, die Phosphoratome P^1, P^4 und P^2, P^3 haben nicht mehr die gleiche chemische Verschiebung. Die Bestimmung der Parameter für 57b und 57c gelang wegen der hohen Komplexität des linienreichen Spektrums noch nicht.

Die Ringe sind nicht planar. Sie liegen wahrscheinlich in der Twist- und Envelope-Konformation vor. Aufgrund einer raschen Umwandlung dieser Konformationen ineinander besitzen die Moleküle eine C_2 -Symmetrie [373]. Wegen der Äquivalenz der Methylenprotonen von $(\text{PhP})_4\text{CH}_2$ 57a im ^1H -NMR-Spektrum ließ BAUDLER von den sechs möglichen Konfigurationsisomeren I - VI (s. Abb. 33) nur III (cis-trans-cis) und VI (all-trans), die beide eine C_2 -Achse besitzen, als Konformation für 57a gelten (die Röntgenstrukturanalyse zeigte dann auch, daß 57a in der all-trans-Form vorliegt [373,375]). Infolge der unterschiedlichen Reste am Ringkohlenstoff C-5 verliert die Achse ihre Zweizähligkeit.

Abb. 33: Konformationsisomere von $(\text{PhP})_4\text{CRR}'$



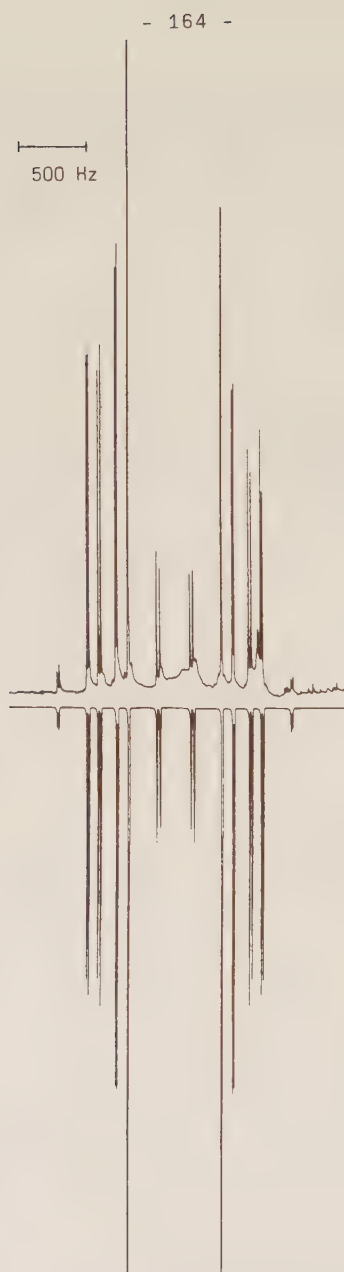


Abb. 30: Experimentelles (oben, THF, Reaktionslösung, 25 °C) und simuliertes (unten) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $(\text{PhP})_4\text{CH}_2$ 57a

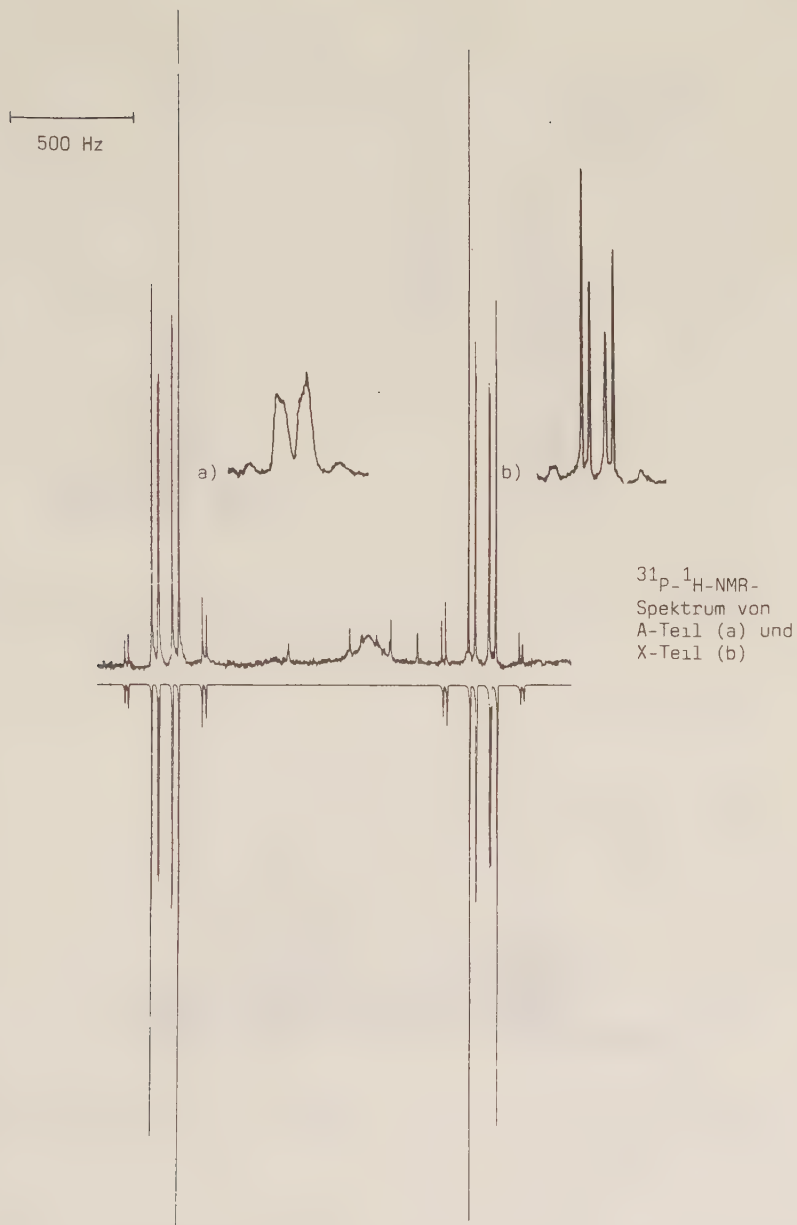


Abb 31: Experimentelles (oben, THF, Reaktionslösung, 25 °C) und simuliertes (unten) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $(\text{PhP})_4\text{CMe}_2$ 57d

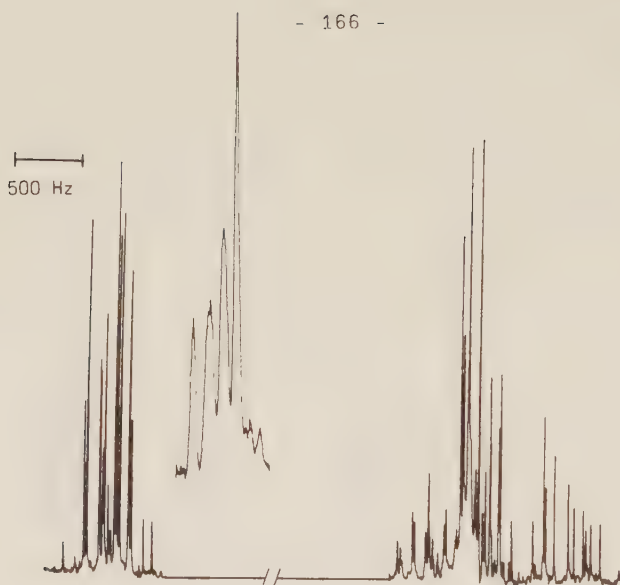


Abb. 31a: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $(\text{PhP})_4\text{C}(\text{Me})\text{H}$ 57b (THF, Reaktionslösung, 25 °C) sowie ^{31}P - ^1H -NMR-Spektrum des A-Teiles

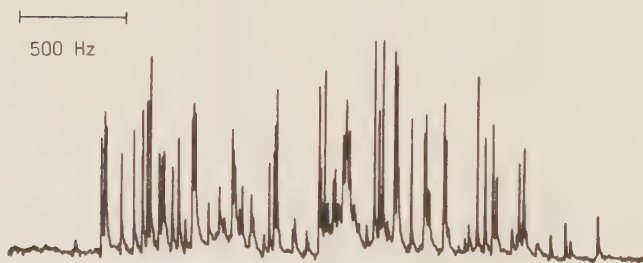


Abb. 31b: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $(\text{PhP})_4\text{C}(\text{Ph})\text{H}$ 57c (THF, Reaktionslösung, 25 °C).

Im ^{31}P - ^1H -gekoppelten-NMR-Spektrum werden die Linien des A-Teiles durch die Kopplung mit einem direkt am C-5-Kohlenstoff gebundenen Proton bzw. mit dem Wasserstoffatom am Substituenten ($\text{R} = \text{Me}$, 57d) beeinflusst. In $(\text{PhP})_4\text{CH}_2$ 57a verbreitern die Linien im A-Teil (Halbhöhenbreite = 20 Hz) und sinken dadurch in ihrer Signalhöhe [373]. Auch für 57b und 57c zeigen sich diese Verbreiterungen; die stärkste Aufspaltung erfährt der A-Teil von 57d durch die Kopplung mit zwei Methylgruppen. Die Verschiebungswerte für die Phosphoratome P^1, P^4 liegen innerhalb eines Bereiches von ca $\delta^{31}\text{P} = 60 - 30$, die von P^2, P^3 innerhalb von $\delta^{31}\text{P} = 25 - 35$. Oberhalb und unterhalb dieses Bereichs schließen sich Tetraphenyltetraphospholane $(\text{PhP})_4\text{X}$ mit einem im allgemeinen elektronegativeren bzw. elektropositiveren Element X ($\text{X} = \text{N}, \text{P}, \text{S}, \text{Se}$ bzw. $\text{P}, \text{Se}, \text{Sn}$) an. Die Verschiebung zu tiefem Feld mit steigender Elektronegativität von X für $\delta^{31}\text{P}^1, \text{P}^4$ ist auch für Tetraalkyl-5-hetero-1.2.3.4-tetraphospholane zu beobachten. (Abb. 34, sowie Tab. 27 und 28). Die Differenz $\Delta\delta = \delta_{1,4} - \delta_{2,3}$ ist für einfach substituierte Vertreter $(\text{PhP})_4\text{CRR}'$ klein ($\text{R} = \text{H}$), für doppelt substituierte groß. Dabei verschiebt sich ebenfalls δ (Zentrum) zu höherem Feld (s. Abb. 34). Parallel dazu ändern sich auch die Kopplungskonstanten $^n\text{J}_{\text{PP}}$ ($n = 1, 2, 3$). Mit steigender Substitution wachsen die $^1\text{J}_{\text{PP}}$ -Kopplungen (unter Berücksichtigung des negativen Vorzeichens für $\text{J}_{\text{P}^{\text{III}}\text{P}^{\text{III}}}$ -Kopplungen) (s. Abb. 34).

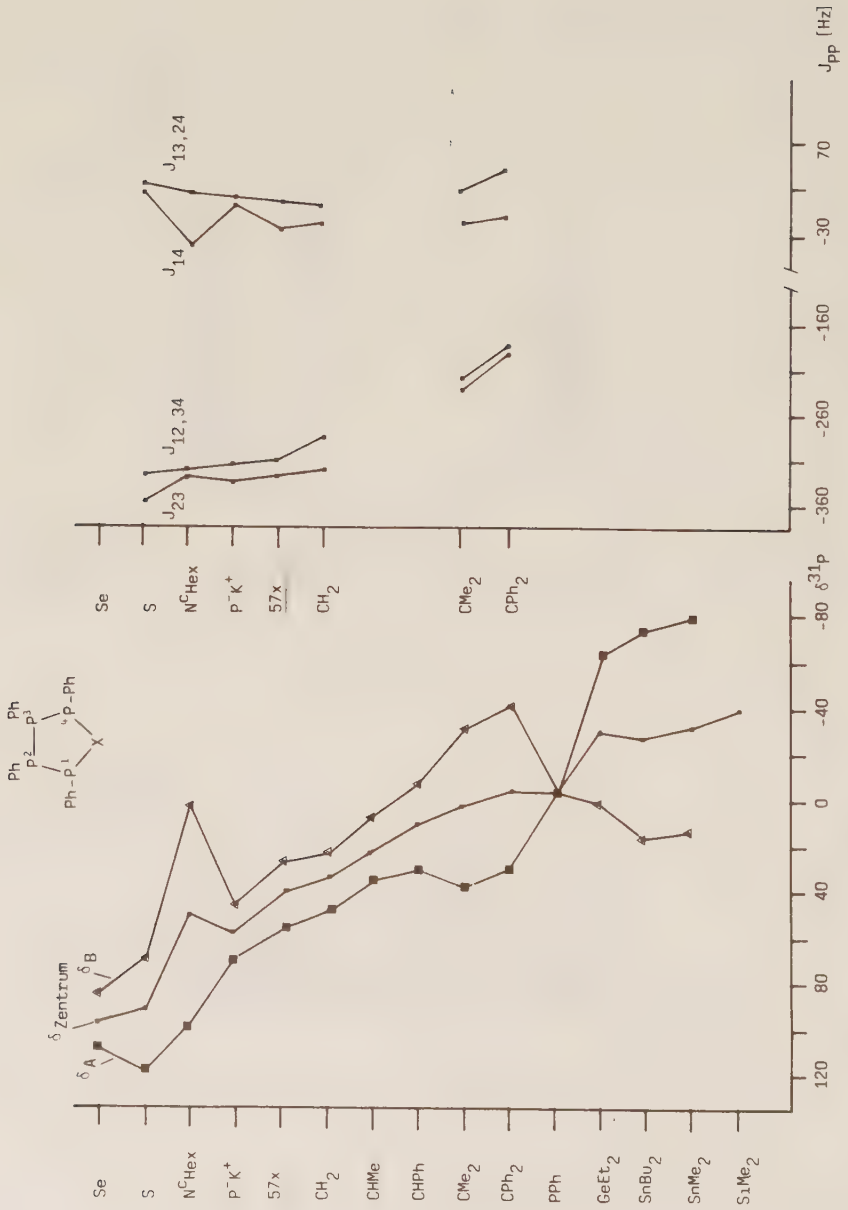
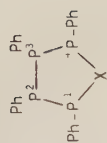


Abb. 34: $\delta^{31}\text{P}$ -Werte und J_{pp} -Kopplungskonstanten von $(\text{PhP})_4\text{X}$ in Abhängigkeit von X

Tab. 27: ^{31}P -NMR-Daten von 1.2.3.4-Tetraphenyl-5-Hetero-1.2.3.4-tetraphospholanen
(Für X = Mg [74] und X = BNMe_2 , TiCl_2 [366] liegen keine NMR-Daten vor)



X	$\delta^{31}\text{P}$				J (in Hz)				Lsgm.	[Lit.]
	P^1, P^4	P^2, P^3	Zentrum		J_{12}, J_{34}	J_{23}	J_{13}, J_{24}	J_{14}		
S	118.0	69.7	93.8		-327.7	-358.6	17.7	14.4	CS_2	[114, 327, 366, 376]
Se	107.4	85.7	96.6		-350.9 ^e	-320.3 ^e	3.5 ^e	-45.0 ^e	THF	[105]
$\text{N}^{\text{C}}\text{Hex}$	101.2	-1.7	49.7		-323.7	-329.7	14.2	-41.4	Toluol	[363]
$\text{P}^- \text{K}^+$	71.2	44.7	57.9		-314.0	-335.9	11.1	2.8	THF	[294]
<u>57x</u>	57.2	24.2	40.7		-310.0	-328.0	12.5	-25.0	THF	
<u>57a</u>	48.1	21.1	34.9		-282.9	-313.9	8.3	-17.6	CS_2	[114, 377]
<u>57b</u>	35 ^a	7 ^a	21 ^a		b	b	b	b	THF	
<u>57d</u>	38.8	-32.1	3.3 ^c		-216.3	-231.5	20.0	-17.1	THF	[366] (keine NMR-Daten)
<u>57e</u>	30 ^a	-10 ^a	10 ^a		b	b	b	b	THF	
<u>57f</u>	30.0	-43.0	-6.0		-183.1	-189.0	36.2	-8.9	THF	
CPh_2	b	b	-5.5		b	b	b	b	THF	
SiMe_2	d	d	-39.9		d	d	d	d	C_6H_6	[366]
GeEt_2	-64.5	0.3	-32.1		d	d	d	d	C_6H_6	[366]
SnEt_2	-79.4	12.6	-33.4		d	d	d	d	C_6H_6	[366]
SnBu_2	-75.7	16.4	-29.6		d	d	d	d	THF	[366]

a: als Schwerpunkt

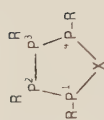
b: aufgrund der Komplexität des Spinsystems nicht bestimmt

c: - 6.1 in [366]

d: in Literatur nicht angegeben

e: vorläufige Daten aus Simulation

Tab. 28: ^{31}P -NMR-Daten von 1.2.3.4-Tetraalkyl-5-Hetero-1.2.3.4-tetraphospholanen
(Für $(\text{C}_6\text{HexP})_4\text{X}$ mit $\text{X} = \text{S}, \text{Mg}$ [366, 74] sind keine NMR-Daten angegeben)



R	X	$\delta^{31}\text{P}$			Zentrum			J (in Hz)				Lsgm.	[Lit.]
		P^1, P^4	P^2, P^3					$\text{J}_{12}, \text{J}_{34}$	J_{23}	$\text{J}_{13}, \text{J}_{24}$	J_{14}		
H	$\text{P}^- \text{Li}^+$	- 7.4	- 79.3					-240.3	-237.4	25.9	80.0	THF	[378]
	CH_2	15.7	- 50.6					-219.6		3.9		C_6D_6	[377]
Me	a	34.6	- 9.3		12.6			-236.8	-264.2	2.5	-23.2		[377]
	b	- 16.6	- 48.7					-280.3	-258.8	-8.7	44.9	o.L.	[377]
	c	- 7.0	- 32.0					-225.8		10.0			
Et	CH_2	7.1	- 29.1		- 18.1			-219.8	-297.5	-6.5	12.7	o.L.	[377]
	Mg	38.2	- 2.7		17.7			-244.6	-273.2	1.2	-22.5	o.L.	[377]
C_6Hex	CH_2	-125.7	- 10.6 ^d		- 57.7			e	e	e	e	THF	[74]
C_6Hex	SnEt_2	e	e		- 13.6			e	e	e	e	C_6H_6	[366]
C_6Hex	GeEt_2	22.4	- 34.0		- 5.8			e	e	e	e	C_6H_6	[366]
t^tBu	$\text{P}^- \text{Li}^+$	- 48.9	10.3		- 19.3			e	e	e	e	THF	[366]
t^tBu	$\text{C}=\text{O}$	80.9	72.1		76.5			-318.0	-308.9	-3.9	-16.6	THF	[379]
t^tBu	CH_2	67.9	- 45.3		11.3			300.9	250.3	7.1	45.6	Toluol	[380]
t^tBu	NiP_2Bu_2	56.8	20.5		38.6			264.1	-277.3	-8.3	-21.5	C_6H_6	[377]
t^tBu	$\text{Ge(P}^t\text{Bu)}_2$	53.6	29.2		41.4			225.0	325.0	e	e	C_6D_6	[381]
t^tBu	GePh_2	26.1	40.2		33.1			-334.2	-337.6	-13.7	-43.0	THF	[382]
t^tBu		26.9	0.1		13.4			-312.4	-312.6	-16.1	-38.2	Et_2O	[383]

a: all-trans; b: cis-trans-cis; c: trans-cis-trans; d: als Schwerpunkt ; e: in Literatur nicht angegeben

Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist der Ringkohlenstoff C-5 der X-Teil eines $\text{AA}'\text{BB}'\text{X}$ -Systems. Sein ^{13}C -Signal erfährt in den Verbindungen 57a - d eine charakteristische triplettartige Aufspaltung durch die Phosphoratome in einer Größenordnung von 60 - 70 Hz für $\text{N} = {}^1\text{J} + {}^2\text{J}$ (s. Abb. 35). Das ${}^1\text{H}$ -gekoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum von 57c zeigt durch die Dublettierung des Signals für C-5 ein direkt gebundenes Wasserstoffatom an. Die Aufspaltung mit $\text{J}_{\text{CH}} = 130.2 \text{ Hz}$ liegt im Bereich der ${}^1\text{J}_{\text{CH}}$ -Kopplungen für einen sp^3 -Kohlenstoff in Fünfringen [262] bzw. gleicht der in 1.2.4.5-Tetra-(^tbutyl)-1.2.4.5-tetraphosphin mit $\text{J}_{\text{CH}} = 129.4 \text{ Hz}$ [384]. Die ^{13}C -Verschiebung des Ringkohlenstoffes ist im Vergleich zu der von Cyclopentanen tieffeldverschoben [262] (s. Tab. 29).

Tab. 29: Vergleich der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte vom Ringkohlenstoff in $(\text{PhP})_4\text{CRR}'$ und in $(\text{CH}_2)_4\text{CRR}'$

R	R'	$\delta^{13}\text{C}$ von C-5	$\delta^{13}\text{C}$ von C-1
H	H	nicht bestimmt	25.8
H	Me	40.8 <u>57b</u>	35.8
Me	Me	42.4 <u>57d</u>	40.1

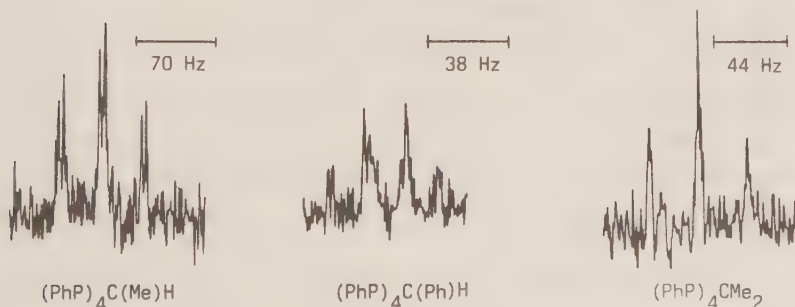


Abb. 35: $^{13}\text{C} \{ {}^1\text{H} \}$ -NMR-Signale von C-5 in 57b, c, d

Im ^1H -NMR-Spektrum sind die Signale der CH_2 -Protonen in 57a zum Doppeltriplett (X-Teil eines $\text{AA}'\text{BB}'\text{XX}'$ -Spinsystems) aufgespalten. Auch das Wasserstoffatom am C-5 in 57c zeigt ein ähnliches Aufspaltungsmuster. Das Wasserstoffatom in 57b dagegen besitzt im ^1H -NMR-Spektrum durch die Kopplung mit der Methylgruppe mehr Linien (s. Abb. 36).

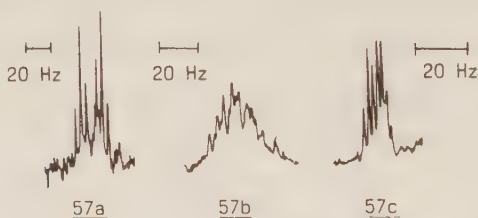


Abb. 36: Aufspaltungsmuster im ^{31}P -gekoppelten ^1H -NMR-Spektrum für das Wasserstoffatom am Kohlenstoff C-5

Tab. 30: ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten der 1.2.3.4-Tetraphenyl-1.2.3.4-Tetraphospholane 57a - e (zur Darstellung von 57e s. Kap. 11.3.5.) $(\text{PhP})_4\text{CRR}'$

	R	R'	$\delta^{13}\text{C-5}$	N^a [Hz]	$\delta^{13}\text{C-Me}$	$^2J_{\text{PC}}$ [Hz]	$\delta^1\text{H-5}$	$\delta^1\text{H-Me}$
<u>57a</u>	H	H	b	b	-	-	3.2	-
<u>57b</u>	H	Me	40.8	72.6	15.1	35.1	3.1	1.5
<u>57c</u>	H	Ph	51.6	42.1	-	-	4.5	-
<u>57d</u>	Me	Me	42.4	65.3	26.4	15.9	-	1.1
<u>57e</u>	Ph	Ph	43.4	b	-	-	-	-

a: $N = ^1J_{\text{PC}} + ^2J_{\text{PC}}$; b: nicht bestimmt

10.3.6.3. Zur Identität von 57x

Mit Amidchloriden wie $\text{H}(\text{NMe}_2)\text{CCl}_2$ oder $(\text{NMe}_2)_2\text{CCl}_2$ reagiert 45y zu Alkylidenphosphanen (s. Abschnitt 10.3.5.). Die Umsetzung mit $\text{R}(\text{NMe}_2)_2\text{CCl}_2$ ($\text{R} = \text{Ph}$, ^tBu) (im Verhältnis 45y : Amidchlorid = 4:1) zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum dagegen das für Tetraphospholane typische $\text{AA}'\text{XX}'$ -Spinsystem mit ganz ähnlichen ^{31}P -NMR-Parametern wie 57a. Es ist also sicher ein Tetraphospholan 57x entstanden. 57x ist auf verschiedenen Wegen mit unterschiedlichen Chlorverbindungen wie Imidazolidiniumchlorid, Bis(dimethylamino)cyclopropenylumtetrafluoroborat oder Quadratsäuredichlorid zugänglich. Auch aus 57b, c oder 57e (s. Abschnitt 11.3.5.) kann 57x beim vollständigen Abziehen des Lösungsmittelgemisches THF/ CH_3CN in Anteilen bis zu 30 % (neben noch erhaltenem 57a, b oder e bzw. neben $(\text{PhP})_5$) entstehen. Überraschenderweise erhält man die Signale von 57x im ^{31}P -NMR-Spektrum nach dem Abziehen des Lösungsmittels bei der versuchten Extraktion von 58i (aus der Umsetzung von 45y mit $\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{COOEt}$, s. dazu Abschnitt 10.3.6.1.) mit CH_3CN .

Der Kohlenstoff des Tetraphospholans 57x kann nach diesen Ergebnissen nicht aus den als Reaktionspartner angebotenen Chloriden stammen. Als einheitliche Quelle kommt dagegen das in jedem Fall als Lösungsmittel verwendete Acetonitril in Frage. Das führt zu der Vermutung, daß es sich bei 57x um $(\text{PhP})_4\text{CHCN}$ handelt.

Mit dieser Formel sind die spektroskopischen Befunde jedoch nur zum Teil vereinbar. Das $\text{AA}'\text{XX}'$ -Spinsystem (s. Abb. 37) zeigt, daß es sich bei 57x um ein am Ringkohlenstoff gleichartig substituiertes Tetraphospholan handeln muß. Wie bereits erwähnt, ähneln die Verschiebungswerte des A- und B-Teiles sowie die Kopplungs-

konstanten (bestimmt mittels Spektrensimulation [326]) denen von 57a. Eine Lösung, in der 57a und 57x nebeneinander vorliegen, zeigt jedoch, daß es sich nicht um die gleichen Verbindungen handeln kann (Versuch 98). In Abb. 35 zeigt sich 57x als Tetraphospholan mit sterisch wenig anspruchsvollen Resten R. Im ^{31}P - ^1H -gekoppelten Spektrum finden sich jedoch keine Anzeichen einer Verbreiterung des A-Teiles, wie es für Tetraphospholane des Typs $(\text{PhP})_4\text{C}(\text{R})\text{H}$ bislang gefunden wurde. Die Aufreihung in Abb. 35 zeigt auch, daß sich 57x mit seinen $\delta^{31}\text{P}$ -Werten und mit seinen Kopplungskonstanten Vertretern $(\text{PhP})_4\text{X}$ anschließt, die mit X ein elektronegatives Atom besitzen.

57x entzieht sich allen Isolierungsversuchen durch Zersetzung in Cyclophosphan. Erhitzen einer THF-Lösung von 57x mit CH_2Cl_2 bewirkt eine vollständige Umwandlung in $(\text{PhP})_4\text{CH}_2$ 57a (Versuch 99).

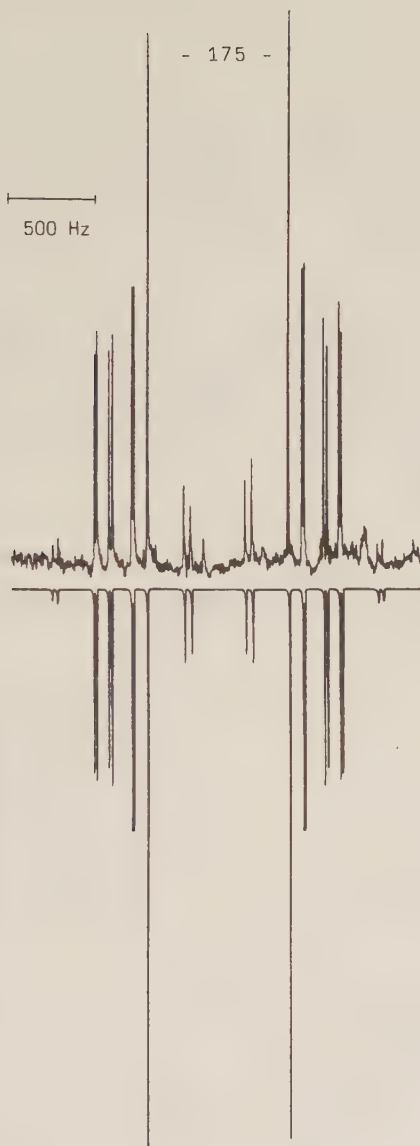
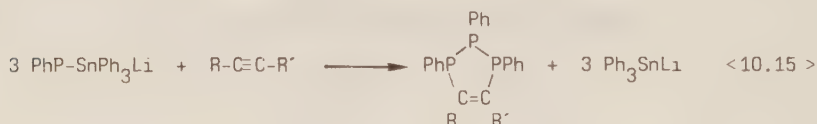


Abb. 37: Experimentelles (THF, 25 °C, Reaktionslösung, oben) und simuliertes $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 57x

10.3.7. Umsetzung von 45y mit Alkinen

10.3.7.1. Darstellung der 1.2.3-Triphenyl-1.2.3-triphospholene 58a - i

Die Abbauprodukte von $(\text{PhP})_5$ mit CN^- oder R_2PO^- reagieren nicht mit Alkinen (Versuch 99). Aus 45y und bestimmten Alkinen $\text{RC}\equiv\text{CR}'$ (im Verhältnis 3:1) erhält man bei Raumtemperatur innerhalb von einem Tag dagegen nebenproduktfrei die 1.2.3-Triphenyl-1.2.3-triphospholene 58 (Versuch 100a - i).



R = H ;	R' = Pr	<u>58a</u>
	R' = Bu	<u>58b</u>
	R' = Hex	<u>58c</u>
	R' = Ph	<u>58d</u>
	R' = SiMe ₃	<u>58e</u>
	R' = SnMe ₃	<u>58f</u>
R = Ph;	R' = Me	<u>58g</u>
	R' = Ph	<u>58h</u>
	R' = COOEt	<u>58i</u>

Überschüssig zugegebenes Alkin (45y : Alkin < 3:1) bewirkt eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, man erhält 58 innerhalb weniger Stunden (Versuch 100).

Die Reaktion zu 1.2.3-Triphospholenen gelingt nur mit einfach substituierten Acetylenen $\text{HC}\equiv\text{CR}'$ oder mit einem substituierten Phenylalkin $\text{PhC}\equiv\text{CR}'$. Dialkylacetylene $\text{RC}\equiv\text{CR}'$ und Alkine mit elektronenziehenden Resten bewirken dagegen eine vollständige Rückbildung von $(\text{PhP})_n$. Eine Zwischenstellung nimmt $\text{PhC}\equiv\text{C-COOEt}$ ein (s. Tab. 31). Mit $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$ wird keine Reaktion mit 45y beobachtet (vgl. Versuch 101).

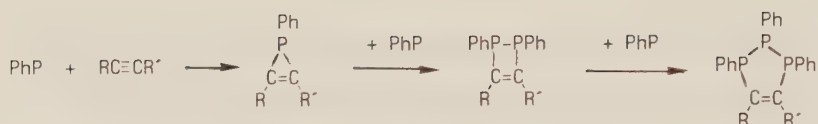
Wie ^{119}Sn -NMR-Messungen zeigen, wird Ph_3SnLi in THF-Lösung von Alkinen mit elektronenziehenden Resten zu Hexaphenyldi-stannan oxidiert (Versuch 102).



Mit Alkinen, die 45y zu 58 umsetzen, reagiert Ph_3SnLi dagegen nicht (Versuch 102). Man erhält deshalb die Triphospholene auch durch Zugabefolge $(\text{Ph}_3\text{SnLi}, \text{Alkin}) + (\text{PhP})_5$ (Versuch 102b).

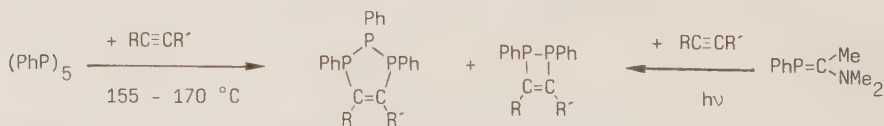
^{119}Sn -NMR-Messungen der Reaktionslösungen, die 58a - i enthalten, zeigen, daß nach $<10.15> \text{Ph}_3\text{SnLi}$ ($\delta^{119}\text{Sn}$: -108) zürück erhalten wird. Zur Bildung von 58 sollten demnach schon katalytische Mengen davon reichen. Tatsächlich reagieren Lösungen von $(\text{PhP})_5$ und Alkin, denen etwas Ph_3SnLi zugesetzt ist (so daß ein Molverhältnis $\text{PhP} : \text{Alkin} : \text{Ph}_3\text{SnLi} = 3:1:0.3$ vorliegt) innerhalb mehrerer Tage bei Raumtemperatur vollständig zu 58 ab. Bereits nach 2 Stunden ist 58 spektroskopisch erkennbar. Ohne Zugabe von Ph_3SnLi bleibt die Reaktion aus (Versuch 103).

Die Bildung von Triphospholenen (und vom Diphospheten 59) kann man sich durch stufenweise Anlagerung der Phosphinideneinheiten an die Dreifachbindung zunächst zum 1-Phenylphosphiren [385] und unter Ringerweiterung über das 1.2-Diphenyl-1.2-diphospheten [21] zum 1.2.3-Triphenyl-1.2.3-triphospholen oder als Cycloaddition von Oligophosphinidenen $(\text{PhP})_2$ bzw. $(\text{PhP})_3$ (vgl. 10.3.6.1.) vorstellen.



Die zeitliche Verfolgung mittels ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktionslösungen geben keinen Hinweis auf das zwischenzeitliche Entstehen eines Phosphirens oder eines Diphosphetens. In einer Lösung von 58h $(\text{PhP})_2\text{C}_2\text{Ph}_2$ entsteht nach einigen Tagen zwar das Signal von Tetraphenyldiphospheten (zu 8 %, [21]); dies ist aber erst nach der Bildung des Triphospholens aus diesem hervorgegangen.

SCHMIDT [19] und MATHEY [21,22] erzeugten in Gegenwart von Alkinen aus $(\text{PhP})_5$ bei hohen Temperaturen über längere Zeit (bis zu 72 h) Phenylphosphiniden, das zu mehreren Produkten, darunter auch Diphosphetene und Triphospholene (z.B. 58g, 58h; weitere Vertreter s. Tab. 33) abgefangen wurde (vgl. dazu auch Abschnitt 1.2 und 2.5.1.). Ein photochemisch erzeugtes Phosphiniden (durch Bestrahlen von $\text{PhP}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{Me}$ [257]) reagiert mit Diphenylacetylen ausschließlich zum Diphospheten.



Tab. 32: Umsetzung von 45y mit Alkinen $R-C\equiv C-R'$
(Molverhältnis 45y : Alkin = 3:1)
Prozentanteile der Produkte an dem als 45y eingesetzten Phosphor (Reaktionszeit: 1 d, 25 °C, THF)

R	R'	Triphospholen <u>58</u>		(PhP) ₅
H	Pr	100	<u>58a</u>	0
H	Bu	89	<u>58b</u>	0
H	Hex	100 ^a	<u>58c</u>	0
H	Ph	90	<u>58d</u>	0
H	SiMe ₃	93	<u>58e</u>	0
H	SnMe ₃	80 ^a	<u>58f</u>	0
Ph	Me	82 ^b	<u>58g</u>	0
Ph	Ph	100	<u>58h</u>	0
Ph	COOEt	27	<u>58i</u>	44
H	CH ₂ NMe ₂	55 ^c		0
Me	Me	0		100
Pr	Pr	0		100 ^d
H	COOEt	0		100
Me	COOMe	0		81
Me	COOEt	0		61
COOEt	COOEt	0		100
Ph	OC(O)Ph	0		95
H	H	0		0 ^e
SiMe ₃	SiMe ₃	0		0 ^f

Anmerkung: Die auf 100 % fehlenden Produkte haben in der Regel eine ³¹P-Verschiebung (δ = -5 bis -30), die für Phosphane typisch ist.

a) nach 4 h gemessen, nach 1 d hat 58 weiterreagiert; b) ein zweites ABC-Spinsystem besitzt 9 % Anteil; c) das ABC-Spinsystem besitzt NMR-Parameter, die von denen für 58a - i typischen abweichen (s. Exp. Teil); d) reagiert erst bei einem Verhältnis (PhP)₅ : Alkin < 3:5; e) zeigt im ³¹P-NMR-Spektrum nur breite Signalberge; f) 45y bleibt zu 100 % unumgesetzt.

10.3.7.2. Diastereomerenbildung

Die 1.2.3-Triphospholenringe haben wahrscheinlich eine flache Envelope-Form mit der Umschlagspitze am Phosphoratom P-2. Diese sollte leicht umklappen können [386]. Unter der Annahme dynamisch planarer Fünfringe sind aufgrund der verschiedenen Einstellmöglichkeiten der Substituenten am Phosphor drei Diastereomere möglich: die all-cis-, die all-trans- sowie die cis/trans-Form (s. Abb. 38). Von diesen wird tatsächlich immer nur die sterisch günstigste all-trans-Form gefunden [21,386,400].

KING behauptet jedoch, im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer Lösung von 1.2.3-Triphenyl-1.2.3-triphosphaindan für das Signal von P-2 ein Doppeldublett ($J_{12} \neq J_{23}$, s. Tab. 33) und für die Signale von P-1 und P-3 eine Feinaufspaltung zu beobachten. Aufgrund dieser Inäquivalenz vermutet er, daß das Triphosphaindan in Lösung in der cis-trans-Konformation vorliegt [396]. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt dagegen das all-trans-Isomere [400].

Aufschluß über die Bildung mehrerer Diastereomere gibt die ^{31}P -NMR-Spektroskopie (s. folgenden Abschnitt 10.3.7.3.). Triphospholene, die an C-4 und C-5 gleich substituiert sind ($R = R'$) geben beim all-cis- und beim all-trans-Isomeren zu einem A_2X -, im Falle für das cis/trans-Isomere zu einem ABX-Spinsystem Anlaß. Bei ungleich substituierten Triphospholenen ($R \neq R'$) zeigt bereits das all-cis- und all-trans-Isomere (wie auch die beiden cis/trans-Isomeren) aufgrund der Inäquivalenz von P-1 und P-3 ABX-Spinsysteme (s. Abb. 38).

In allen bisher bekannten Fällen wurde (sowohl für $R = R'$ als auch bei $R \neq R'$) nur die all-trans-Form beschrieben (s. Tab. 33) (als Ausnahme s. oben [396]). Dieser Befund deckt sich mit eigenen Ergebnissen für 58e - i. Für die bislang nicht bekannten 4-sub-

stituierten 1.2.3-Triphospholene $(\text{PhP})_3\text{C}_2\text{HR}'$ (abgesehen von $(\text{BzlP})_3\text{CHMe}$ [397]) werden jedoch von den vier möglichen Diastereomeren im ^{31}P -NMR-Spektrum drei beobachtet: ein Hauptprodukt mit über 50 % Anteil (an den gesamten Diastereomeren) und zwei weniger häufige Isomere (s. Abb. 39). Der Anteil des Hauptisomeren steigt dabei in der Reihenfolge $\text{R}' = \text{Ph}, \text{Pr}, \text{Bu}, \text{Hex}$, im Fall $\text{R}' = \text{Alkyl}$ also mit steigender Kettenlänge an. Das Mengenverhältnis der Isomeren wird durch die Bildungsreaktion festgelegt und ändert sich nachträglich nicht mehr. Die Isomeren wandeln sich also nicht ineinander um. Bei der chromatographischen Reinigung tritt eine gewisse Verschiebung der Verhältnisse ein. Eine vollständige Auftrennung wurde nicht erreicht. Die Bildung des intensitätsstärksten Isomeren 58¹ kann bei der Synthese durch überschüssiges Alkin (45y : Alkin < 3:1) so weit begünstigt werden, daß nur noch dieses vorliegt (Versuch 100a, b, c). 58¹ wird auch dann ausschließlich gebildet, wenn $(\text{PhP})_5$ und Alkin mit einer katalytischen Menge Ph_3SnLi (0.1 Äquivalent) zwei Tage umgesetzt wird (Versuch 103).

Beim Hauptisomer 58¹ sollte es sich wieder um die all-trans-Form handeln, bei den anderen wahrscheinlich um die beiden cis/trans-Einstellungen der Phenylsubstituenten (58², 58³). Sie wird nur dann beobachtet, wenn Rest $\text{R} = \text{H}$ ist. Dadurch besteht die Möglichkeit einer cis-Anordnung zweier benachbarter Phenylringe.

Es sind nur wenige unsymmetrisch substituierte 1.2.3-Triphospholene bekannt. Kürzlich synthetisierte eine französische Arbeitsgruppe durch Reaktion von $(\text{PhP})_5$ mit Alkinen $\text{RC}\equiv\text{CR}'$ (s. Tab. 33) bei hohen Temperaturen Triphospholene dieser Art, wobei jedoch

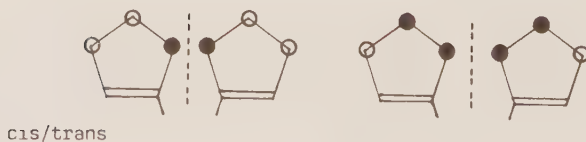
nur ein Diastereomer beobachtet wurde [22]. Im Falle von $R = \text{Me}$, $R' = \text{Ph}$ stimmt dies mit seinen spektroskopischen Daten mit dem nach <10.15> erhaltenen und als all-trans-Isomeres beschriebenen 58g überein. Auch MÄRKL hat ein am olefinischen Kohlenstoff unsymmetrisch substituiertes Triphospholen beschrieben (s. Tab. 33). Er erhält es nur im Gemisch mit der Dihydroverbindung [397].

Abb. 38: Mögliche Diastereomere für 4,5-gleich und -ungleich substituierte Triphospholene

$R = R'$



$R \neq R'$



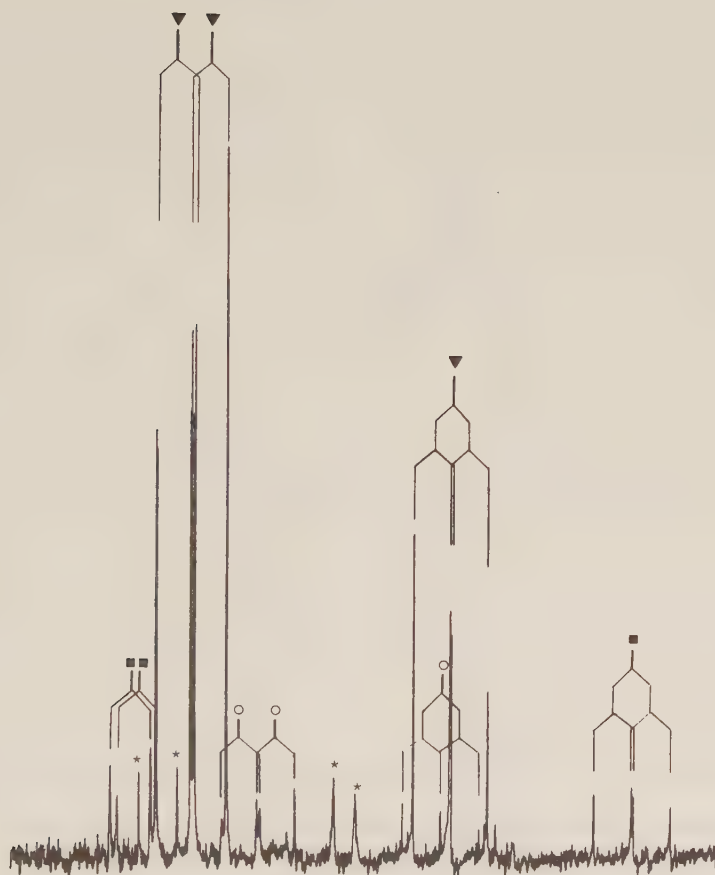


Abb. 39: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des bei der Synthese von 58a anfallenden Diastereomergemisches:

▼ $58a^1$ ■ $58a^2$ ○ $58a^3$ (* = Verunreinigung)

10.3.7.3. NMR-Daten der Triphospholene 58

Wie im vorangegangenen Abschnitt erläutert, sind die Phosphoratome P-1 und P-3 in unsymmetrisch substituierten Triphospholenen inäquivalent. Man erhält im ^{31}P -NMR-Spektrum für 58a - g und 58i Linien eines ABX-Systems. Sinkt der Wert für die Verschiebungsdifferenz $\Delta\nu = \nu_{\text{P-1}} - \nu_{\text{P-3}}$, so treten zu den sonst beobachteten 8 + 4 Linien (AB- bzw. X-Teil) weitere Linien (s. Abb. 40). Diese Grenze wird von 58a² ($\Delta\nu = 42$ Hz), 58b² (33 Hz), 58d² (96 Hz), 58e, 58f (35 Hz) und von 58g (51 Hz) erreicht. Die ^{31}P - und J_{PP} -Werte des jeweiligen Hauptisomers 58¹ liegen meist zwischen denen der beiden anderen Isomeren (s. Abb. 41). Dies gilt insbesondere für die im Tieffeld liegenden $\delta^{31}\text{P}$ -Werte der Phosphoratome P-1 und P-3. Das Signal für P-2 liegt im (für Phosphane typischen) Hochfeldbereich, wobei das P-2-Signal des Isomer 58² einen auffallend großen Hochfeldshift erfährt. Nicht entscheiden läßt sich, um welches cis/trans-Isomer es sich bei 58² und 58³ handelt. Die Beobachtungen, daß cis-ständige Substituenten in Cyclopolyphosphanen für die betreffenden Phosphoratome im Vergleich zu trans-ständig substituierten einen Hochfeldshift verursachen und daß die cis- $^1J_{\text{PP}}$ sowie die cis- $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungen größer sind als die trans-Kopplungen (unter Berücksichtigung des negativen Vorzeichens) [386,401] bringen keine Klarheit.

Die Zuordnung von P-1 und P-3 erfolgt im Falle der 4-substituierten Triphospholene $(\text{PhP})_3\text{C}_2\text{HR}'$ 58a - f an Hand der $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplung (s. Abb. 42), die mit Größen zwischen 40 und 44 Hz

im ^{31}P -gekoppelten-NMR-Spektrum leicht zu beobachten ist. Die im Vergleich zu $^2J_{\text{PCH}}$ -Kopplungen in Vinylphosphanen ($J = 2 - 15 \text{ Hz}$ [402]) erhöhten Werte werden durch die fixierte räumliche Orientierung der freien Elektronenpaare des Phosphors relativ zur CH-Bindung im Fünfring verursacht.

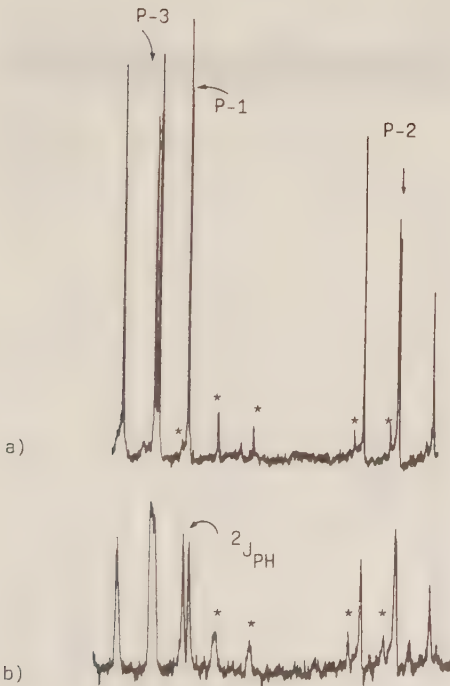
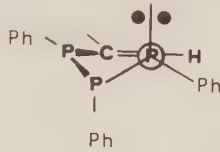


Abb. 42: ^{31}P -NMR-Spektrum von 58a¹; protonenentkoppelt (a) und protonengekoppelt (b) (THF, 25 °C)
(* = Signale von 58a³)

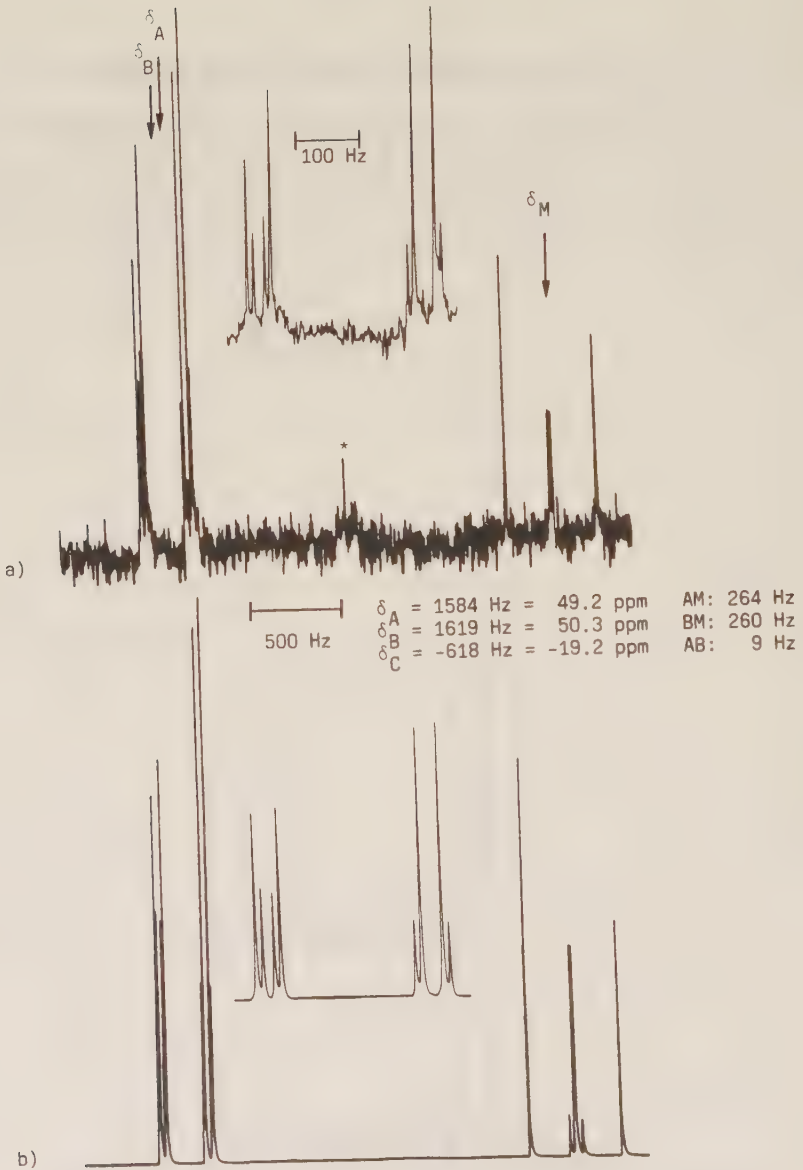


Abb. 40: Experimentelles (THF, 25 °C) (a) und simuliertes (b) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 58e als Beispiel für ein ABM-Spinsystem (* = Verunreinigung). AB-Teil im vergrößerten Maßstab.

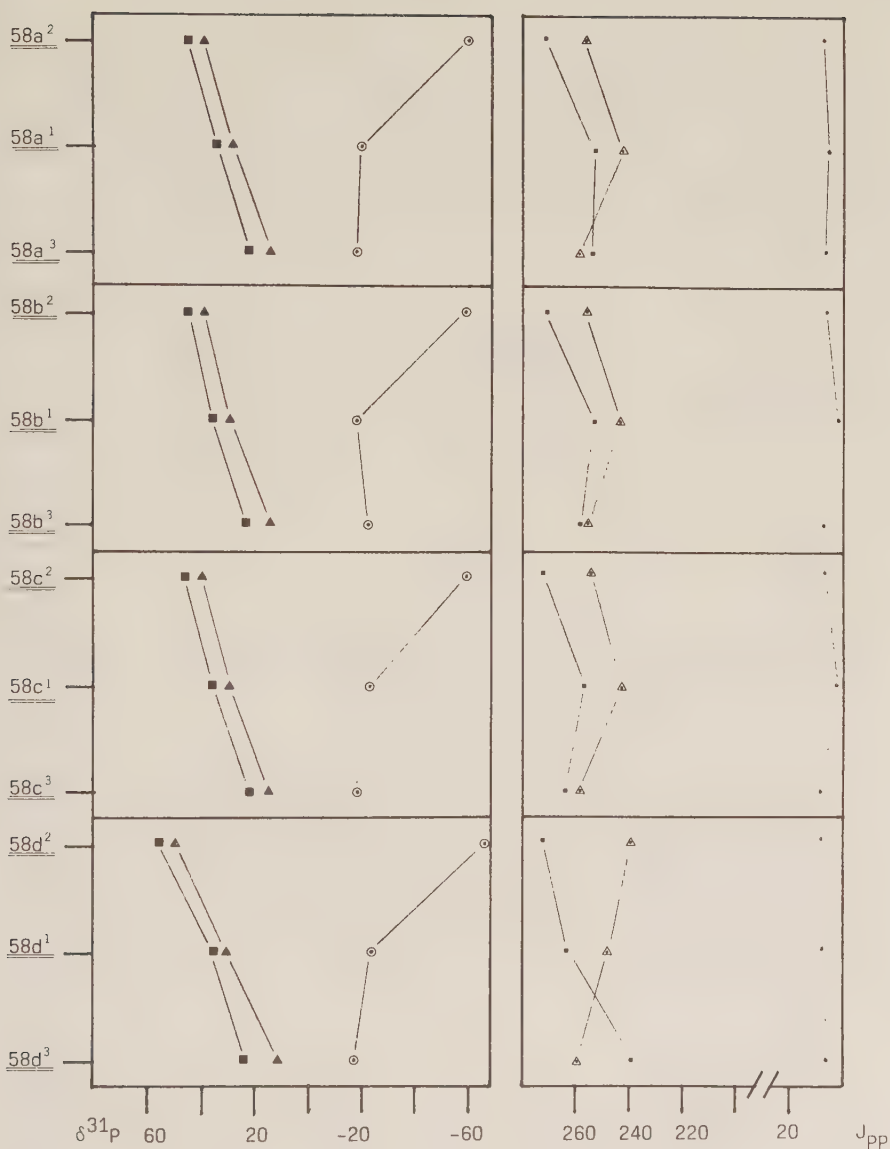


Abb 41: Korrelationen der ^{31}P -Verschiebungen und der J_{PP} Werte (in Hz) der Diastereomeren der Triphospholene 58a - d
($\blacktriangle$ = $\delta\text{P-1}$; $\circ$ = $\delta\text{P-2}$; $\blacksquare$ = $\delta\text{P-3}$; $\blacktriangle$ = J_{12} ; $\bullet$ = J_{23} ; $\circ$ = J_{13})

Die in den ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektren gefundenen $^2J_{\text{PCH}}$ -Kopplungen werden auch im ^1H -NMR gefunden (s. Tab. 33). Die Aufspaltung des vinylischen Protons durch die Phosphoratome P-1, P-2 und P-3 macht wiederum die Triphosphorkette deutlich (s. Abb. 43).

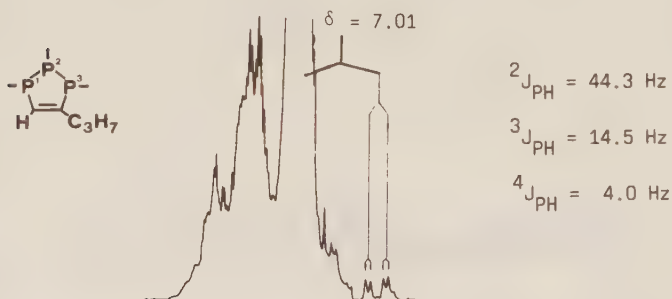
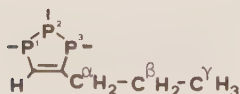


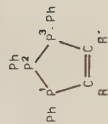
Abb. 43: ^1H -NMR-Signal von H-5 in 58a¹, teilweise vom Signal der Phenylprotonen überlagert.

1.2.3-Triphospholene, die an den Kohlenstoffatomen C-4 und C-5 ungleich substituiert sind, zeigen im ^{13}C -NMR-Spektrum eine typische Aufspaltung der Kohlenstoffe der Substituenten, die mit der Entfernung vom Phosphoratom abnimmt. Das zeigt sich z.B. für die α -, β - und γ -Kohlenstoffatome der Propylgruppe in 58a¹.



C- α	$^2J_{\text{PC}} = 23.4 \text{ Hz};$	$^3J_{\text{PC}} = 2.9 \text{ Hz}$
C- β	$^3J_{\text{PC}} = 6.6 \text{ Hz};$	$^4J_{\text{PC}} = 1.4 \text{ Hz}$
C- γ	$^4J_{\text{PC}} = 1.0 \text{ Hz};$	

Tab. 33: ^{31}P -NMR-Daten von 1,2,3-Triphenyl-1,2,3-triphenylenen 58 sowie die relative Diastereomerenverteilung (in %) in der Reaktionslösung (45y : Alkin = 3:1, THF, 25 °C, nach 1 d), Kopplungskonstanten in Hz.



	R	R'	$\delta\text{P-1}^a$	$\delta\text{P-3}^a$	$\delta\text{P-2}$	J_{12}	J_{23}	J_{13}	$^2J_{\text{P-1CH}}$	Diast.vtlg.	[Lit.]
<u>58a</u> ¹	H	Pr	29.5	36.7	-20.8	243.9	254.2	6.6	44.3	52	
<u>58a</u> ²			39.9	45.9	-59.9	257.2	271.7	7.3	b)	38	
<u>58a</u> ³			15.3	22.5	-19.0	258.7	255.5	5.8	b)	10	
<u>58b</u> ¹	H	Bu	29.7	36.9	-20.4	243.4	254.5	6.4	39.3	70	
<u>58b</u> ²			39.6	45.7	-60.1	256.1	271.4	3.5	b)	16	
<u>58b</u> ³			14.9	22.4	-19.3	256.8	258.1	5.8	b)	14	
<u>58c</u> ¹	H	Hex	29.3	36.6	-21.1	244.2	256.4	6.1	39.3	74 ^c	
<u>58c</u> ²			40.0	45.6	-59.9	255.0	271.0	3.1	b)	16	
<u>58c</u> ³			15.0	23.0	-19.4	258.1	257.9	5.9	b)	10	
<u>58d</u> ¹	H	Ph	31.1	34.7	-25.7	249.6	266.1	5.8	41.6	51	
<u>*58d</u> ²			50.1	57.1	-67.5	239.3	273.8	6.0	b)	40	
<u>58d</u> ³			13.6	27.1	-23.8	260.8	239.9	5.2	b)	9	[22] ^f
<u>58e</u>	H	SiMe ₃	49.2	50.3	-19.2	264.0	260.1	9.0	44.4	100	
<u>58f</u>	H	SnMe ₃	58.2 ^d	59.3 ^d	-38.4	253.3	267.9	4.9	b)	100	
<u>58g</u>	Me	Ph	48.1	49.9	-42.4	245.8	242.1	6.0	11.0 ^e	100	[22]
<u>58h</u>	Ph	Ph	49.2	49.2	-49.9	250.3	250.3	-	-	100	[21]
<u>58i</u>	Ph	COOEt	44.6 ^d	51.2 ^d	-38.8	253.9	245.1	4.6	-	100	
*Aus der Umsetzung von <u>45y</u> mit Alkylacetylid HC≡CM (s. Abschnitt 7.3.) wurde erhalten (vgl. nächste Seite)											
<u>*58k</u>	H	H	31.9	31.9	-22.6	258.2	258.2	-	b)	100	[21]



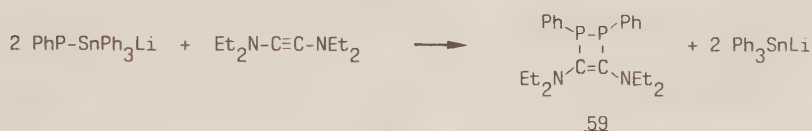
Tab. 33: Fortsetzung, ^{31}P -NMR-Daten bereits bekannter 1.2.3-Triphenyl-1.2.3-triäthylphospholene und von 1.2.3-Triäthyl-1.2.3-triäthylphospholenen ($\text{R}''\text{P}$) $^{\text{c}}$ $^{\text{d}}$ zum Vergleich

R''	R	R'	$\delta\text{P-1}$	$\delta\text{P-2}$	$\delta\text{P-3}$	J_{12}	J_{23}	J_{13}	$^2J_{\text{P-1CH}}$	Diast.vtlg.	[Lit.]
Ph	H	H	29.8	29.8	-25.2	256.4	256.4	-	b)	100	[21]
Ph	Et	Et	41.5	41.5	-44.8	242.5	242.5	-	b)	100	[21]
Ph	Me	$t\text{Bu}$	57.7	49.3	-62.4	244.0	248.6	5.0	13.7 ^e	100	[22]
Ph	Ph	$t\text{Bu}$	46.1	62.3	-69.9	254.0	241.7	7.3	-	100	[22]
Ph	Ph	SiMe_3	55.8	69.9	-33.3	244.0	259.0	9.8	-	100	[22]
Ph	$o\text{-C}_6\text{H}_4$	SiMe_3	32.5	32.5	-39.4	265.0	265.0	-	-	100	[395]
		$o\text{-C}_6\text{H}_4$	32.2	32.4	-39.6	251.0	276.0	1.0	-	100	[396] ¹
Bz1	H	H	g)						22.0	100	[397]
Bz1	H	Me	g)						1.7 ^{e,h}	100	[397]
Me	H	H	11.3	11.3	-68.0	236.2	236.2	-	b)	100	[386]
CF_3	CF_3	CF_3	55	55	-41	220	220	-	-	100	[398]
P1,3: Ph	$o\text{-C}_6\text{H}_4$	$o\text{-C}_6\text{H}_4$	32.8	32.8	-67.5	252.0	252.0	-	b)	100	[399]
P2 : Me											
P1,3: Ph	$o\text{-C}_6\text{H}_4$	$o\text{-C}_6\text{H}_4$	24.8	24.8	b)	255.0	255.0	-	-	100	[399]
P2 : Et											

a: Zuordnung von P-1/P-2 wurde aufgrund der $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplung getroffen und für die Isomeren (2), (3) im gleichen Sinn übernommen; b: wurde nicht bestimmt; c: Verteilung nach 4 h; d: Zuordnung von P-1/P-2 unsicher; e: $^3J_{\text{PH}}$ -Kopplung; f: wurde nach $(\text{PhP})_5 + \text{HC}\equiv\text{CPh}/\Delta$ nicht erhalten; g: nur ^1H -NMR-Daten angegeben; h: nicht angegeben ist $^2J_{\text{PH}}$; i: wurde dem cis/trans-Isomeren zugeordnet (s. Text).

10.3.7.4. Bildung von 1.2-Diphenyl-3.4-bis(diethylamino)-
diphosphet-3-en 59 und dessen NMR-Spektren

Bei der Umsetzung von Lithiumtriphenylstannylphenylphosphid 45y mit Bis(diethylamino)acetylen im Molverhältnis 3:1 bleibt auch nach zwei Tagen ein Drittel des 45y unumgesetzt. Im Molverhältnis 2:1 reagiert es vollständig und nebenproduktfrei zu 1.2-Diphenyl-3.4-bis(diethylamino)diphosphet-3-en 59 ab (V 104).



Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt statt dem vorstehend bei der Reaktion von 45y mit einem symmetrisch substituierten Alkin erhaltenen A_2X -System nur ein Singulett. Die ^{31}P -Verschiebung von $\delta = -35$ entspricht den für 1.2-Diphenyl-1.2-diphosphet-3-enen gefundenen Werten im Bereich von $\delta = -31$ bis -38 (s. Tab. 34).

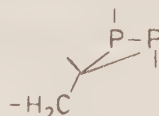
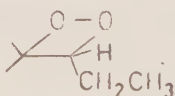
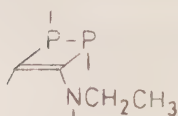
Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt für die Signalgruppen im Verschiebungsbereich der Phenyl-, N-Methylen- und Methylgruppen ein Integralverhältnis von 10:8:12. Während das Methylsignal zum Triplet aufgespalten ist ($^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$), ist das Methylenignal ein annähernd symmetrisches Multiplett von 10 Linien (Linienabstand 6.5 bis 7.2 Hz, Abb.44). Es läßt sich als AB-Teil eines ABM_3 -Systems für zwei diastereotope Methylenprotonen erklären. Aus der Spektrensimulation [403] ergibt sich eine Verschiebungsdifferenz $\Delta\nu$ von 26.5 Hz. Bei einer Kopplungskonstanten $^2J_{\text{HH}}$ von 14 Hz beträgt das Verhältnis $J/\Delta\nu = 0.53$ und das Verhältnis von

äußeren zu inneren Dublettlinien wie 1 : 3.4.

Nimmt man das ^1H -NMR-Spektrum bei der vierfachen Feldstärke auf, so findet man die Verschiebungsdifferenz zu $\Delta\nu = 100$ Hz vergrößert, das Verhältnis $J/\Delta\nu$ geht auf 0.14 zurück und das Intensitätsverhältnis der Dublettlinien beträgt 1 : 1.5. Man beobachtet getrennte Gruppen von je sechs Linien für das A- und das B-Proton (s. Abb. 45).

Die ^{13}C -NMR-Signale des Ring- und des Alkylsubstituenten-Kohlenstoffatoms zeigen die Pseudo-Triplettstruktur des X-Teils eines $\text{AA}'\text{X}$ -Systems (s. Abb. 46). Die Bestimmung von J_{PP} aus den ^{13}C -Signalen von 59 ist wegen fehlender Linien im experimentellen Spektrum nicht möglich. Die $\delta^{13}\text{C}$ - und J_{PC} -Werte von 59 schließen sich denen bekannter Diphosphetene (s. Tab. 34) an.

Von den beiden Stellungsisomeren (cis oder trans) wird aus sterischen Gründen nur die trans-Form gebildet; damit schließt sich 59 den bekannten Diphosphetenen an [404]. Die für die Methylenprotonen beobachtete Diastereotopie ist nämlich nur für die trans-Form zu erwarten. In vergleichbaren Fällen wurde (ein nicht weiter interpretiertes) komplexes Multiplett für die diastereotopen Methylenprotonen gefunden, so z.B. im trans-3.4-Diethyl-1.2-diphenyl-1.2-diphosphet-3-en [21] oder im trans-3.3.-Diethyl-1.2.3-diphosphagermiran [406]. Im cis-Diethoxydioxetan zeigt das Signal der diastereotopen Methylenprotonen ein ähnliches Zehn-Linienmuster wie 59 [407].



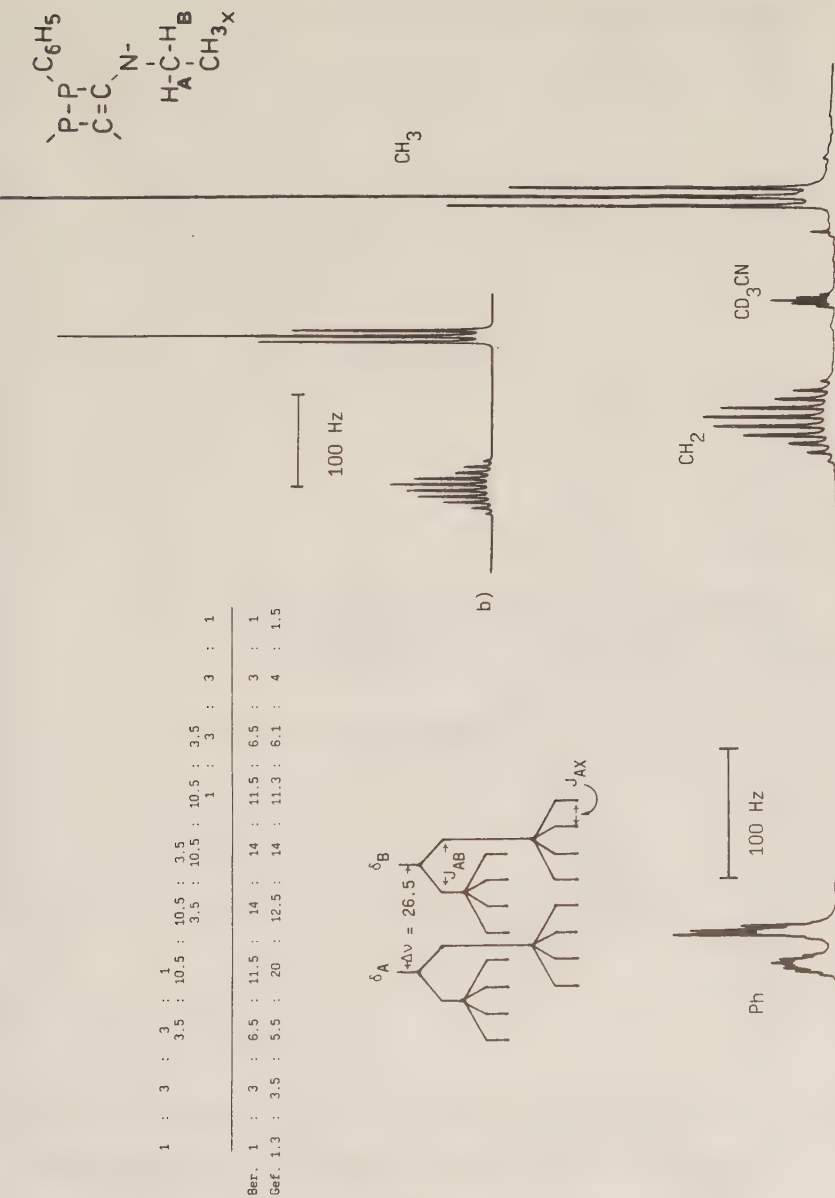


Abb. 44: ^1H -NMR-Spektrum von 59 (90 MHz, CD_3CN , 25 °C); a: Aufspaltungsmuster und Intensitätsverteilung der diastereotopen Methylenprotonen A und B; b: simuliertes Spektrum für Methyl- und Methylenprotonen

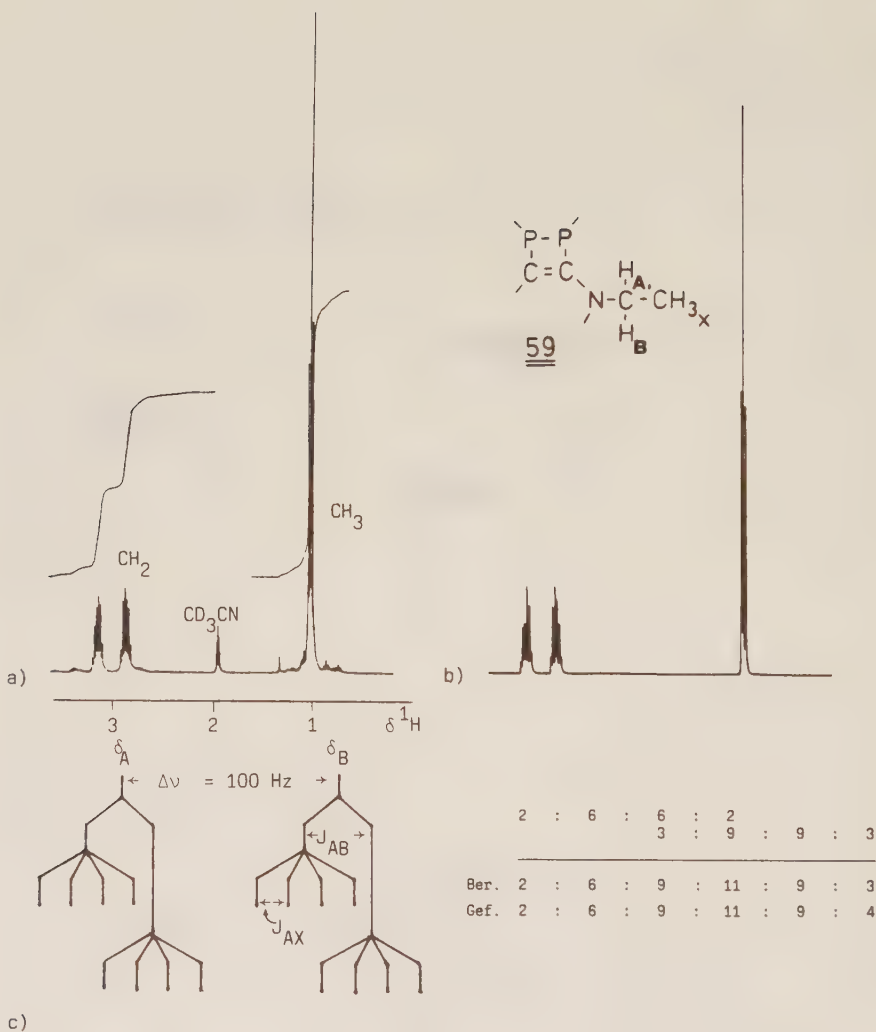
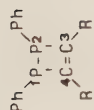


Abb. 45: Experimentelles (CD_3CN , 25°C , $\nu_0 = 360\text{ MHz}$) (a) und simuliertes (b) ^1H -NMR-Spektrum von 59 (ohne Phenylbereich) mit Aufspaltungsmuster für die diastereotopen Methylenprotonen (c)



Tab. 34: ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Daten von 1,2-Diphenyl-1,2-diphosphet-3-enen
(sowie Verteilung zwischen Diphospheten D und Triphospheten T in % in der
Reaktionslösung, aufgeschlüsselt nach Darstellungsmethode DM)
Kopplungskonstanten in Hz

R^3	R^4	$\delta\text{P-1}$	$\delta\text{P-2}$	J_{pp}	$\delta\text{C-3}$	$\delta\text{C-4}$	$^{1/2}J_{\text{PC-3}}$	$^{1/2}J_{\text{PC-4}}$	D	T	DM	LM	[Lit.]
H	H	b)			b)				0	d)	B	a)	[21]
Et	Et	-32.2	-32.2	a)	a)				0	21	C	a)	[21]
$t\text{Bu}$	$t\text{Bu}$	-51.4	-51.4	a)	a)				0	36	a)	a)	[21]
Ph	Ph	-37.5	-37.5	a)	a)				22	d)	B	a)	[21, 257, 326]
o-C ₆ H ₄									40	15	A	a)	[19, 21, 257]
									15	75	A	a)	[21, 257, 326]
									45	d)	B	a)	[19, 21, 257]
									8	92			
									100	0	E	a)	
59 <u>NET</u> ₂ OSiMe ₃		a)			a)				0	35	F ^e	a)	[395, 428]
									0	0	A	a)	
									0	34	C	a)	
									100	0	E	CD ₃ CN	
	NET ₂	-34.4		f)	139.1	139.1	$^1J_{\text{PC}} + ^2J_{\text{PC}} = 40.3$		100	0	E	CD ₃ CN	
	OSiMe ₃	-31.5	-31.5		135.7	135.7	$^1J_{\text{PC}} + ^2J_{\text{PC}} = 32.1$		85	0	H	C ₆ D ₆	[405, 426]
	Ph	c)			c)				0	0	A	CDCl ₃	[22]
	$t\text{Bu}$	-35.9	-35.7	64.0	159	144	a)	a)	34	31	A		
	Me	-32.0	-28.8	75.6	145.8	146.7	15.9/6	12.2/ 5	7	37	A	CDCl ₃	[22]
	Ph	-33.1	-41.8	66.0	148	161.4	22 /6.1	21.9/14.6	40	15	A	CDCl ₃	[22]
	$t\text{Bu}$	-38.2	-10	63.5	156.4	164.1	29.3/16	17/ 8.5	15	45	A	CDCl ₃	[22]

Tab. 34: ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Daten von 1,2-Diphosphet-3-enen zum Vergleich
Fortsetzung



R ¹	R ²	R ³	R ⁴	$\delta\text{P}-1$	$\delta\text{P}-2$	J _{PP}	$\delta\text{C}-3$	$\delta\text{C}-4$	$^{1/2}J_{\text{PC}-3}$	$^{1/2}J_{\text{PC}-4}$	D	I	DM	LM	[Lit.]
Ph	H	tBu	tBu	-83.5	-116	29.3	a)				d)	0	I	a)	[427]
Ph	Me	tBu	tBu	-61.2	-59.9	44	160.6	155.7	13.4/ 8.5	13.4/ 6	67	0	I	COCl ₃	[22]
Ph	Bz1	tBu	tBu	-42.6	-65	53.5	160.5	156.8	19.5/17	20.7/12	71	0	I	COCl ₃	[22, 427]
Ph	CHPhBz1	tBu	tBu	-25.8	-75.5	61	159.9	158.9	23.2/17	20.7/11	32	0	I	COCl ₃	[22]
Ph	(CH ₂) ₃ Cl	tBu	tBu	-47.2	-68.8	49	159	157.3	18.3/14.6	19.5/12	48	0	I	COCl ₃	[22]
Ph	(CH ₂) ₄ Cl	tBu	tBu	-45.5	-68.2	49	159.2	156.8	18.3/14.6	19.5/11	71	0	I	COCl ₃	[22]
Ph	(CH ₂) ₅ Cl	tBu	tBu	-44.7	-67.7	49	159.7	156.7	18.3/13.4	19.7/11	55	0	I	COCl ₃	[22]
Ph	L1	tBu	tBu	-18.4	-53.2	80	a)				d)	0	D	THF	[22]
tBu	tBu	SiMe ₃ 0	SiMe ₃ 0	-18.5	-18.5	a)	134.7	134.7	$^1J_{\text{PC}} + ^2J_{\text{PC}} = 18.5$		95	0	H	C ₆ D ₆	[405, 426]
Bz1	Bz1	H	H	e)							0	7	G	a)	[397]
CF ₃	CF ₃	CF ₃	CF ₃	-40	-40	a)	a)				55	31	A	a)	[398]

a) nicht angegeben; b) nur I bekannt c) bei versuchter Synthese nach G kein Produkt erhalten; d) keine genaue Angabe des Prozentanteils; e) nur als Zwischenstufe erhalten f) nicht zu bestimmen

Darstellungsmethoden DM: A: (PhP)₅ + RC≡CR/Δ ; B: I + 2 Li + COCl₂; C: (PhP)₃²⁻ + XRC=CRX, D: D + L1; E: 45x + RC≡CR;

F: PhPCl₂/Li + 1-Cl-2-Br-C₆H₄; G: Bz1P(C≡CH)₂ + Kl18-6JOH + Bz1PH₂; H: 2 RP(SiMe₃)₂ + C₂O₂Cl₂

I: D + PhL1 + RX

10.3.7.5. Zur Alternative Diphospheten - Diphosphabutadien
und Diphospheten - Triphospholen

Die Daten für die ^{31}P -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren schließen das zu 59 valenzisomere 1.4-Diphosphabutadien aus:



Der Verschiebungswert des Vinylkohlenstoffes im ^{13}C -NMR mit $\delta = 139.1$ liegt in dem für $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen typischen Bereich von $\delta = 136$ bis 158 , während die Kohlenstoffatome in Alkylidenphosphanen eindeutig zu tieferem Feld verschoben sind (mit $\delta = 189$ für $\text{PhP}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{H}$ 53 oder $\text{PhP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ 55). Auch der $\delta^{31}\text{P}$ -Wert von $\delta = -35$ zeigt, daß 59 in der cyclischen Form vorliegt. Alkylidenphosphane zeigen $\delta^{31}\text{P}$ -Werte im Hochfeld ($\delta = 60$ bis 200 , vgl. 53, 54 oder 55 [15]). Die Bande bei $\nu = 1575\text{ cm}^{-1}$ im IR-Spektrum schließlich ist der $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung zuzuordnen. Der für 59 gemessene Wert liegt bei kleinerer Wellenzahl als der in mit elektronenziehenden Resten R ($\text{R} = \text{CF}_3$: $\nu = 1625\text{ cm}^{-1}$ [398]; $\text{R} = \text{Me}_3\text{SiO}$: $\nu = 1600\text{ cm}^{-1}$ [405]) substituierten Diphosphetenen.

Eine zur Bildung von 59 ähnliche Reaktion findet zwischen elementarem Schwefel und einem Alkin $\text{RC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = \text{CF}_3$, Alkyl) statt [408] (wobei sich wieder die bereits in Abschnitt 4., 6.1., 7.1. oder 7.3. angesprochene Analogie zwischen $(\text{PhP})_5$ - und S_8 -Ring zeigt). Hier wird allerdings die Bildung der cyclischen Form, das 1.2-Dithiet, bevorzugt. Die für diesen Fall schon länger dis-

kutierte Alternative, ringoffene oder ringgeschlossene Form, wird von der Natur des Substituenten entschieden.

1.2 - Dithiete werden mit $R = \text{CN}$, (Fluor)alkyl oder Aryl, 1.2-Dithione mit $R = \text{NR}_2$, SR , OR oder auch Aryl begünstigt (s. folgende Übersicht).



$R = R' = \text{NH}_2, \text{NMe}_2$	[409,410]	$R = R' = \text{CF}_3, \text{HCF}_2, \text{ClC}_2\text{F}_4$	[408]
$= \text{SMe}, \text{SEt}, \text{SCH}_2\text{S}$	[412,416]	$= \text{H}$ (berechnet)	[415,416]
$= \text{OR}$	[411]	$= \text{Me}$	[409,416]
$= 2.6(\text{tBu})\text{C}_6\text{Hex}$	[413]	$= \text{Alkyl im Steroidgerüst, Bicyclus}$	[417-419]
$R = \text{NMe}_2 \quad R = \text{Ph}, 4\text{-tBuC}_6\text{H}_4$	[414]	$= \text{tBu}$	[421]
$\quad \quad \quad 3.5(\text{tBu})\text{C}_6\text{H}_3$		$= \text{Ph}$	[420]
$R = \text{NR}_2 \quad R = \text{tBu}$	[414]	$= 1.2\text{-Dibenzo}$	[420]
$R = \text{Morph} \quad R = 4\text{-Me}_2\text{N-C}_6\text{H}_4$	[414]	$= \text{CN}$	[409,416]

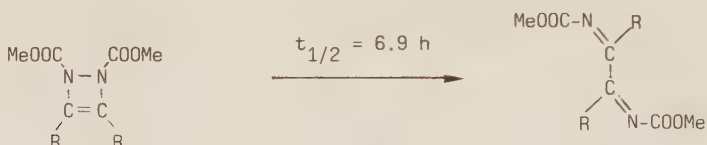
Nach Bestrahlung werden beide Formen gefunden für:

$R = R' = 4\text{-Me}_2\text{N-C}_6\text{H}_4$	[422]
$R = \text{Morph}, R' = \text{SMe}$	[423]
$R = \text{tBu}, R' = \text{H}$	[418]

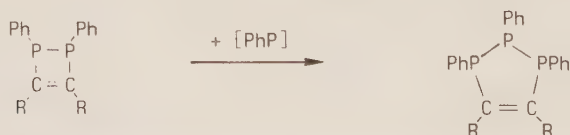
Ein Aminosubstituent, der die ringoffene Dithionform begünstigt, reicht für die Bildung eines 1.4-Diphosphabutadiens nicht aus. Nur im 1.4-Diphosphabenzol [424] wird ein solches Valenzisomer gegenüber dem Diphospha-Dewarbenzol bevorzugt.



Mit N statt P liegt das Gleichgewicht zwischen cyclischer und acyclischer Form entschieden auf Seiten der ringoffenen Form. Z.B. wandelt sich das Δ^3 -1.2-Diazetin mit einer Halbwertszeit von 6.9 h/20 °C in das ringoffene Diimin um.



Wie schon in Abschnitt 10.3.7.1. erwogen, könnte ein Diphospheten formal eine PhP-Einheit aufnehmen und zum Triphospholen führen.



In vielen Fällen werden beide Formen nebeneinander gebildet (s. Tab. 34), für $R = \text{H}$ und 1.2-Dibenzo existiert nur das Triphospholen [19,21,395]. In den Fällen, in denen ausschließlich das Diphospheten entsteht, ist entweder durch Vorgabe eines starren Gerüsts eine Fünfringbildung von vorneherein unmöglich [405,426] oder es wurde ein bereits vorhandenes Vierringgerüst an den Substituenten modifiziert [22,427]. Einzig die Belichtung von $\text{PhP}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{Me}$ stellt einen Fall dar, der die Möglichkeit offenhält, neben dem Vierring auch den Fünfring zu bilden. Trotz-

dem entsteht ausschließlich das Diphospheten [257]. Die bevorzugte Bildung eines 3.4-^tButyl-1.2-diphenyl-1.2-diphosphetens schreibt MATHEY der Sperrigkeit der ^tButylgruppen zu [21], doch wird auch eingeräumt, daß auch andere Faktoren bestimmend sein können [22], wie z.B. der elektronenliefernde Effekt zweier ^tButylgruppen. Durch Verwendung von Bis(diethylamino)-acetylen, einem noch elektronenreicheren Alkin, wird die Triphospholenbildung nun gänzlich unterdrückt (s. Tab. 34). Eine Ringverengung zeigt das Pentakis(trifluormethyl)-1.2.3-triphospholen zu Tetrakis(trifluormethyl)-1.2-diphospheten durch Reaktion mit Iod [398].

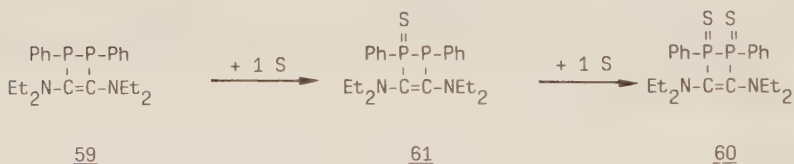


Statt einer Phosphinideneinheit können sich auch andere ungesättigte Systeme in die P-P-Bindung einschieben. In diesem Sinn könnte man die Bildung des 5.10-Dihydro-5.10-diphenylphosphanthrens aus Arin und (PhP)₅ über das diskutierte aber nicht beobachtete 1.2-Dihydrophosphet verstehen [395,428]. Fe(CO)_n-Einheiten werden sowohl in die P-P-Bindung eingeschoben wie auch unter Erhalt der P-P-Bindung koordiniert [21,429,430]. Diese Möglichkeit ist auch bei der Umsetzung mit Chalkogenen in Rechnung zu stellen [19]. Zur Umsetzung von 59 mit Schwefel siehe nächsten Abschnitt.



10.3.7.6. Umsetzung von 59 mit Chalkogenen

Durch Zugabe von zwei Äquivalenten Schwefel reagiert 59 vollständig zum 1.2-Diphenyl-3.4-bis(diethylamino)-1.2-diphosphet-3-en 60 ab. Im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet man zunächst neben dem tieffeldverschobenen Singulett des Disulfids 60 ($\delta^{31}\text{P} = 53$) bei Raumtemperatur ein AB-System für das Monosulfid 61. Beim Erhitzen wird die Umsetzung zum Disulfid vervollständigt (V 105).



Die ^{31}P -Verschiebung von 60 steht im Einklang mit der von 1-Methyl-2-phenyl-3.4-di^tbutyl-1.2-diphosphet-3-en-disulfid [22] mit $\delta^{31}\text{P} = 54$ (vgl. Tab. 35). Im ^1H -NMR des Monosulfids 61 liefern die Methylengruppen zwei ABX-Spektren (s. Abb. 48). Unter leichter Vergrößerung der Verschiebungsdifferenz der diastereotopen Protonen (von $\Delta\nu = 26.5$ Hz auf $\Delta\nu = 33$ Hz bzw. $\Delta\nu = 38$ Hz) behält die $^2\text{J}_{\text{HH}}$ -Kopplung der einen NEt_2 -Gruppe ihre Größe bei ($J = 15$ Hz), während sich der Wert für die andere NEt_2 -Gruppe auf $J = -2.5$ Hz verringert. Durch die Schwefelung des zweiten Phosphoratoms werden die beiden Diethylaminogruppen wieder äquivalent (s. Abb. 49). Das Aufspaltungsmuster wird durch das Zusammenrücken der Verschiebungen der beiden diastereotopen Methylenprotonen bestimmt.

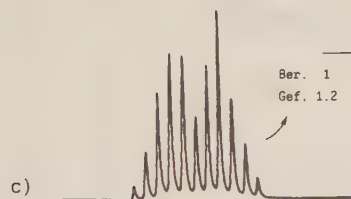
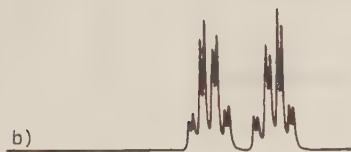
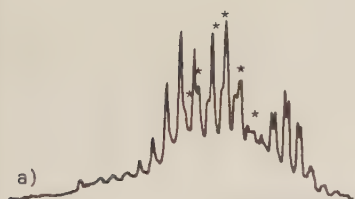
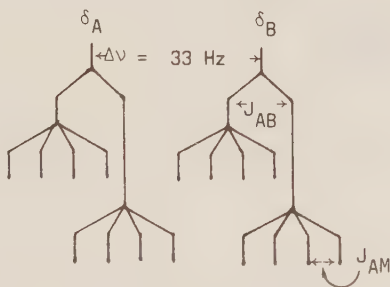
[illegible]
$$^3J_{AM} = ^3J_{BM} = 7.3 \text{ Hz}$$

$$^3J_{A-M} = ^3J_{B-M} = 7.0 \text{ Hz}$$

Abb. 48: Experimentelles $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 25°C) der Methylenprotonen des Monosulfids 61 (* = Linien der Methylenprotonen des Disulfids 60, das zu 53 % in der Reaktionslösung enthalten ist) (a); Simulation des AB-Teils eines ABM_3 -Spinsystems: Methylenprotonen A, B (b) und A^*B^* (c) mit Aufspaltungsmuster

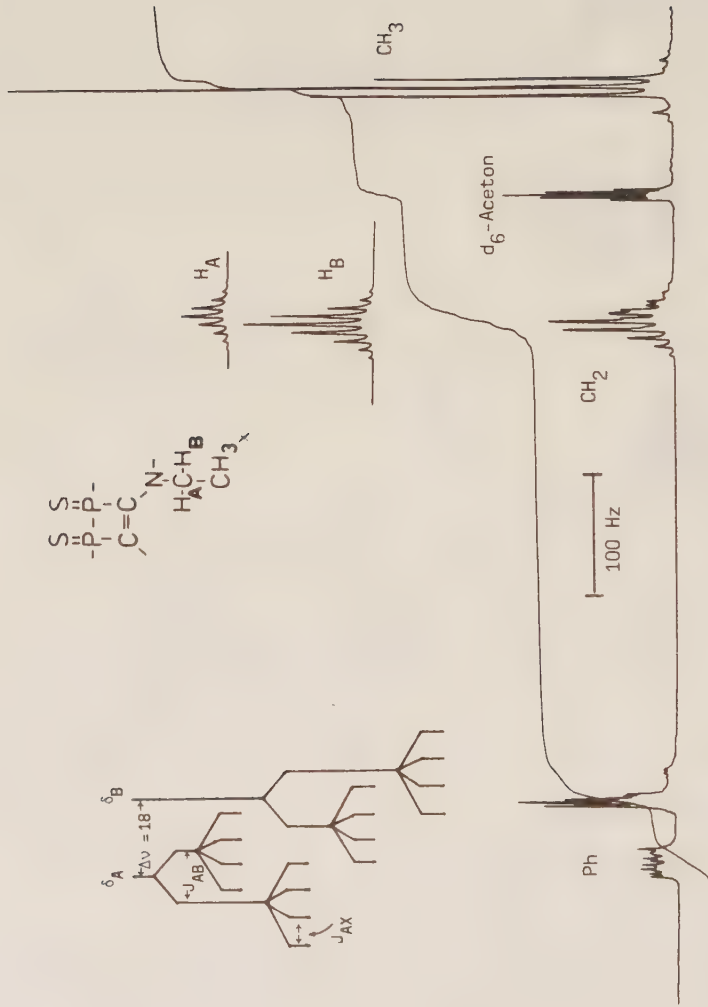


Abb. 49: Experimentelles ^1H -NMR-Spektrum vom Disulfid 60 (d_6 -Acetone, 25°C); a: Simuliertes Multiplett der diastereotopen Methylenprotonen A und B

Die Kopplungskonstante J_{PP} im Disulfid 60 wurde mit Hilfe der Spektrensimulation [326] aus dem Fünf-Liniensystem im ^{13}C -NMR-Spektrum für den ortho-Kohlenstoff zu $J_{PP} = 3.5 \text{ Hz}$ bestimmt (s. Abb. 50). Der Wert für J_{PP} in 1-Methyl-2-phenyl-3,4-di^tbutyl-1,2-diphosphet-3-endisulfid [22] weist mit $J_{PP} = 41.8 \text{ Hz}$ aber einen viel größeren Wert auf. Vermutlich entsprechen sich in 60 die Kopplungen über die P-P- und über die C=C-Bindung in ihren Größen und heben sich durch das entgegengesetzte Vorzeichen von $^1J_{PP}$ und $^3J_{PC=CP}$ annähernd auf. Dies ist auch bei anderen (an der Ethylenbrücke unterschiedlich substituierten) Diphosphetenen beobachtet worden [22]. Die vom Absolutwert fast gleich große Kopplung zwischen P-P und P-C=C-P zeigt sich im Aufspaltungsmuster der Ring-Kohlenstoffatome im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ($^1J_{PC} = 84.7 \text{ Hz}$ und $^3J_{PC} = -84.3 \text{ Hz}$). Die Schwefelung von Diphosphanen führt in den meisten Fällen zum Disulfid [126,431,432], doch können auch Monosulfide von Diphosphanen erhalten werden. Dabei ist der Zugang durch partielle Entschwefelung des Disulfids leichter als durch direkte Einfachschwefelung [333,433]. Das Monosulfid 61 wird durch Zugabe von einem Äquivalent Schwefel nicht rein erhalten. Man beobachtet im ^{31}P -NMR-Spektrum eine Mischung von ungeschwefeltem (43 %), einfach (45 %) und doppelt (12 %) geschwefeltem Diphospheten 59. Aus der Lösung kristallisiert dann nur das Disulfid 60 aus (s. dazu Röntgenstrukturuntersuchung im folgenden Abschnitt). Mit CS_2 im Überschuß kann 59 ebenfalls geschwefelt werden (Versuch 106). Wiederum liegen Monosulfid und Disulfid nebeneinander vor.

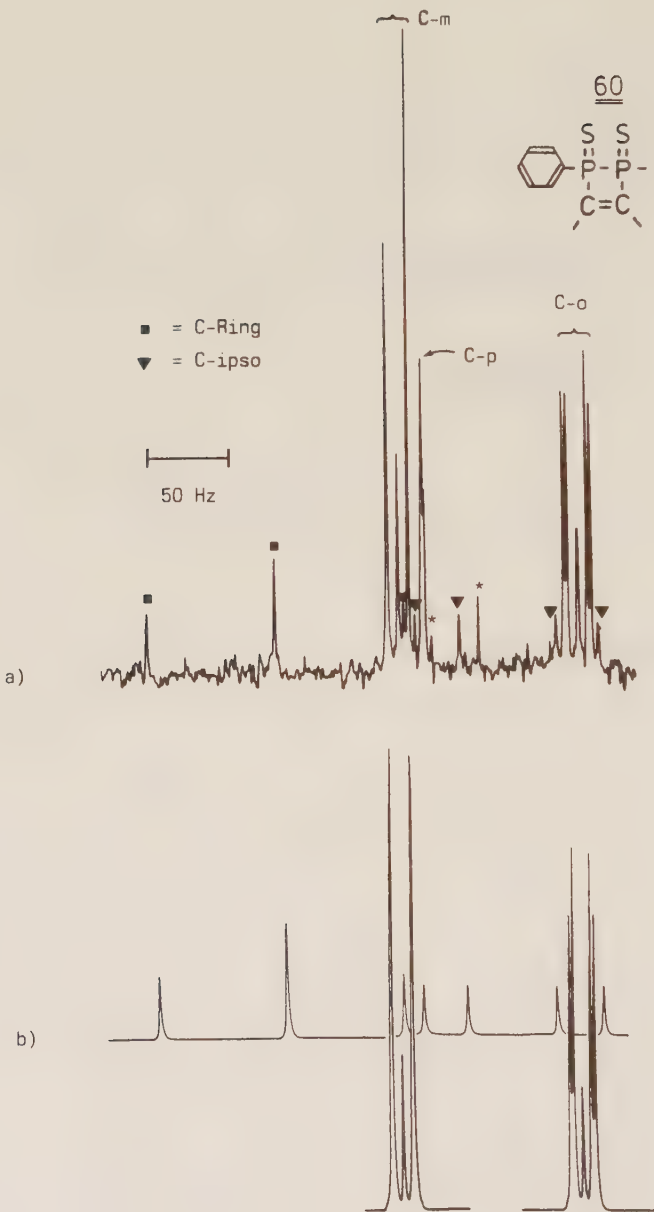
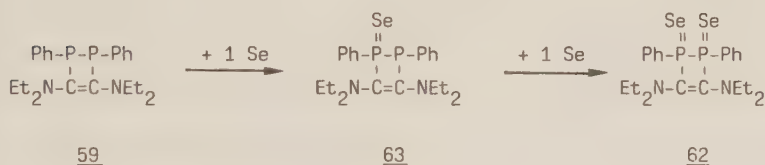


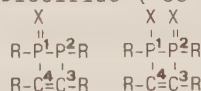
Abb. 50: Experimentelles (d_6 -Aceton, 25 °C) (a) und simuliertes (b) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Phenyl- und Ringkohlenstoffatome in 60 (* = Verunreinigung)

Das bislang einzige Monosulfid eines Diphosphetens erhielt BECKER durch [2+2]-Cycloaddition eines intermediär gebildeten Phosphaalkens mit anschließender Eliminierung eines Silylamins [434,435].

Bei der Umsetzung von 59 mit Selen (im Verhältnis 59 : Se = 1:1) wird neben dem einfach selenierten Diphospheten 63 bereits zu 17 % das Diselenid 62 gebildet (Versuch 107).



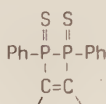
Tab. 35: ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Daten der Mono- und Disulfide (-selenide) von Diphosphetenen
 (Kopplungskonstanten in Hz);
 a: nicht bestimmt



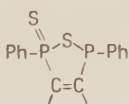
	$\delta\text{P-1}$	$\delta\text{P-2}$	J_{PP}	$\delta\text{C-3}$	$\delta\text{C-4}$	$^nJ_{\text{PC-3}}$	$^nJ_{\text{PC-4}}$	[Lit.]
$ \begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{tBu-P-P-tBu} \\ \\ \text{Me}_3\text{SiSC=C-NMe}_2 \end{array} $	55	25	120.5	164.5	91	$^1J: 73$ $^2J: 17$	$^1J: 63$ $^2J: 18$	[433]
<u>60</u>	33.2	- 4.1	103.6	a)	a)	a)	a)	
<u>61</u>	54.2	54.2	3.5	136.4	136.4	84.7 -84.3		
$ \begin{array}{c} \text{S S} \\ \\ \text{PhP-PMe} \\ \\ \text{tBuC=C-tBu} \end{array} $	54.2	56.3	41.8	a)	a)	a)	a)	[22]
<u>63</u>	20.8	- 8.7	112.5	a)	a)	a)	a)	
<u>62</u>	34.8	34.8	a)	a)	a)	a)	a)	

10.3.7.7. Kristallstruktur von 1.2-Diphenyl-3.4-bis(di-ethylamino)-1.2-diphosphet-3-en-disulfid 60

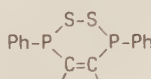
Für das Disulfid des Diphosphetens 59 sind mehrere Strukturen denkbar:



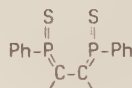
a



b



c



d

Form b würde im ^{31}P -NMR-Spektrum ein AB-Spinsystem zeigen, während Form d ein ^{31}P -Signal für das $\text{C}=\text{P}=\text{S}$ - Strukturelement mit einer wesentlich tieferen ^{31}P -Verschiebung als die beobachteten $\delta = 53$ erwarten läßt. Der Vergleich des $\delta^{31}\text{P}$ -Wertes von 60 mit denen bekannter Diphosphetensulfide (s. Tab. 35) macht Form a wahrscheinlich.

Zur endgültigen Abklärung wurde eine Kristallstruktur von 60 angefertigt [436].

60 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ mit den Daten:

$$\begin{aligned} a &= 8.446(2), b = 9.121(2), c = 17.315(2) \text{ \AA} \\ \alpha &= 97.48(1)^\circ, \beta = 93.14(1)^\circ, \gamma = 109.86(1)^\circ \\ V &= 1236.8 \text{ \AA}^3, Z = 2, D_{\text{ber.}} = 1.204 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} \text{ bei } T = 22^\circ\text{C} \\ \text{Bei } 3332 \text{ beobachteten Reflexen erhält man } R &= 0.047 \text{ und} \\ R_w &= 0.069 \text{ für } 253 \text{ verfeinerte Parameter.} \end{aligned}$$

Wie in den bisher strukturell untersuchten 1.2-Diphosphet-3-enen ist auch in 60 der Vierring nahezu planar (vgl. Tab. 36). Die Interplanarwinkel betragen für $\text{P-1/P-2/C-1} - \text{C-1/C-2/P-2} = 5.9^\circ$ und für $\text{P-1/C-1/C-2} - \text{C-2/P-2/P-1} = 6.0^\circ$.

Die Phenylgruppen und die S-Atome sind jeweils transständig, die Stickstoffatome N-1 und N-2 der Aminogruppen sind mit der Vier-

ringebene annähernd planar ($\angle \text{N-1/C-1/C-2/N-2} = 9.7^\circ$; s. Abb. 51 und 52). Der Ringkohlenstoff ist sp^2 -hybridisiert, wie die Winkelsumme von 359.9° bzw. von 360° zeigt. Der C/C/N-Außenwinkel am Ring mit 129.6° (gemittelter Wert) ist dem im cis-Stilben ($\angle \text{C/C/H} = 129.5^\circ$) nahezu identisch [437] und zeigt den kleinsten bisher gemessenen Wert am Diphospheten-Ring. Dies ist auf die geringe sterische Wechselwirkung der Amino-gruppen im Vergleich zu den mit $^t\text{Butyl}$ -gruppen substituierten Diphosphetenringen zurückzuführen. Die Bindungsabstände zwischen P-1 und P-2 ($d_{\text{PP}} = 223.7 \text{ pm}$) sowie zwischen C-1 und C-2 ($d_{\text{CC}} = 137.8 \text{ pm}$) reihen sich in die Werte bislang strukturell untersuchter Diphosphetene ein (s. Tab. 36). Man findet eine nur geringfügige Verlängerung der Abstände im Vergleich zum offenkettigen 1,2-Diphenyl-1,2-dimethyldiphosphandisulfid (221 pm) [438] bzw. zum cis-Stilben (133.4 pm) [437]. Der Abstand $d_{\text{PC-endo}}$ zeigt mit $d = 180.3 \text{ pm}$ einen recht kleinen Wert. Die Verkürzung läßt aber weniger auf eine verstärkte Wechselwirkung zwischen den elektronenliefernden NET_2 -Gruppen und der PhP(S)P(S)Ph -Einheit schließen als vielmehr auf die fehlende sterische Beeinflussung zwischen den Substituenten am Phosphor und am Ringkohlenstoff. Der P=S-Abstand liegt mit $d = 193.7 \text{ pm}$ an der unteren Grenze der bisher gemessenen Werte (194 - 198 pm) in Diphosphanmono- und disulfiden [438 - 441]. Der Abstand zwischen C-1 und N-1 (bzw. zwischen C-2 und N-2) ist, verglichen mit dem Standardwert für eine C-N-Bindung ($d = 147 \text{ pm}$ in Methylamin [442]) auf 137.6 pm (bzw. 136.1 pm) verkürzt. Dieser Wert gleicht dem in Pyridin ($d = 134.0 \text{ pm}$ [443]) oder dem in 1,2-Di-

^tbutyl-3-dimethylamino-1-thio-4-trimethylsilylsulfano-1λ⁵-2λ³-diphosphet-3-en (d = 136 pm) [434] gefundenen. Dies soll nach BECKER für eine elektronische Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Stickstoff mit dem π-System der C=C-Einheit sprechen.

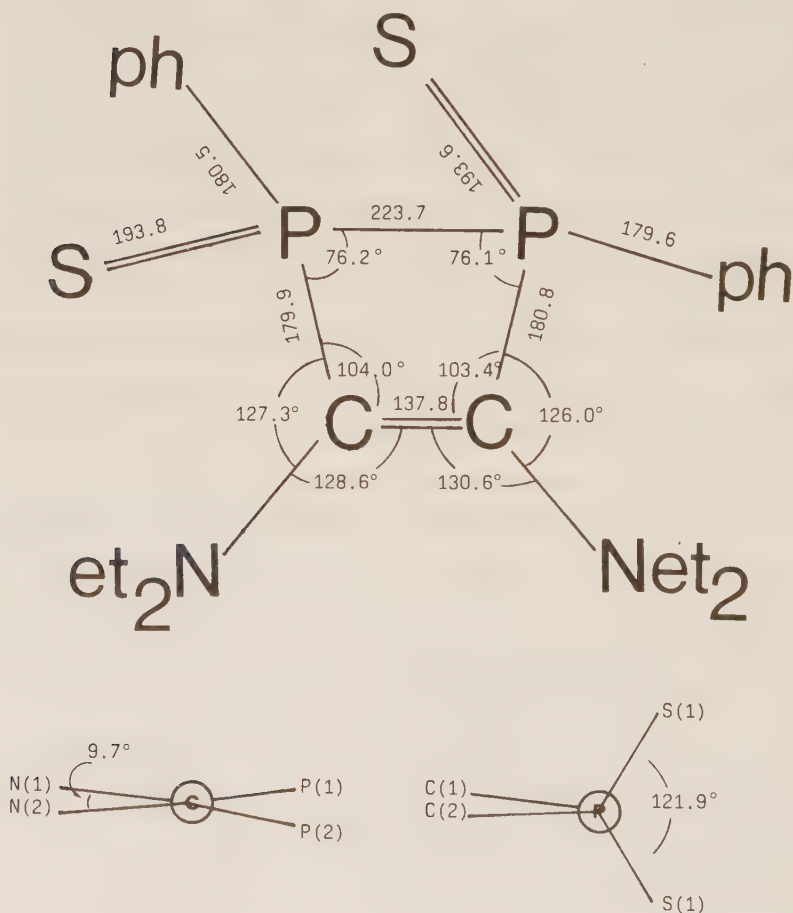


Abb. 53: Signifikante Strukturparameter in 60 und NEWMAN-Projektion entlang der C(2)-C(1) - bzw. P(2)-P(1)-Bindung.

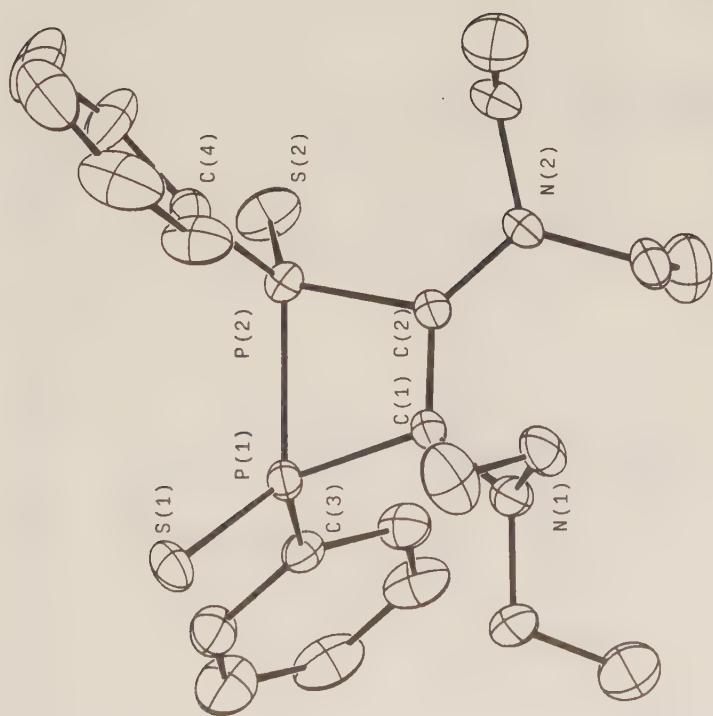


Abb. 51: Kristallstruktur von 60 (Blick auf die Vierringebene)

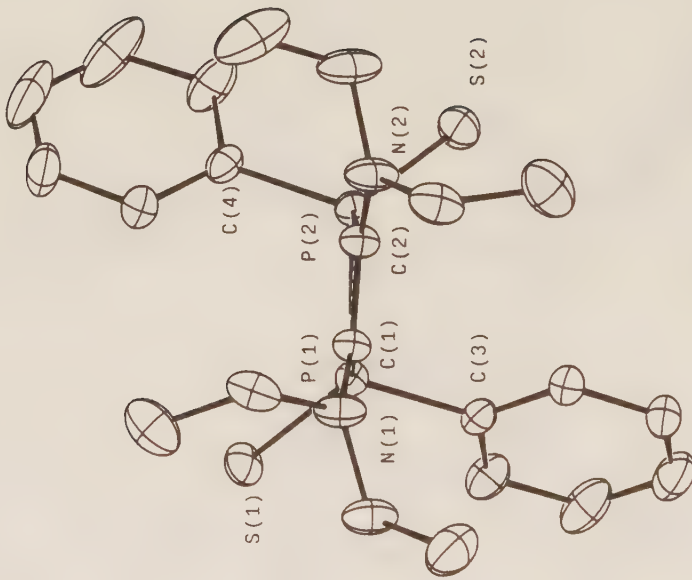


Abb. 52: Kristallstruktur von 60 (Blick in die Vierringebene)

Tab. 37: Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (°) in 60

Bindungslängen		Bindungswinkel	
P(1)-P(2)	223.7(1)	C(1)-P(1)-P(2)	76.2(1)
C(1)-C(2)	137.8(3)	C(2)-P(2)-P(1)	76.1(1)
P(1)-C(1)	179.9(2)	P(1)-C(1)-C(2)	104.0(1)
P(2)-C(2)	180.8(2)	P(2)-C(2)-C(1)	103.4(1)
P(1)-S(1)	193.8(1)	P(2)-P(1)-S(1)	125.5(1)
P(2)-S(2)	193.6(1)	P(2)-P(1)-C(3)	106.0(1)
P(1)-C(3)	180.5(2)	S(1)-P(1)-C(1)	119.9(1)
P(2)-C(4)	179.6(2)	C(3)-P(1)-S(1)	112.8(1)
C(1)-N(1)	137.6(3)	P(1)-P(2)-S(2)	123.1(1)
C(2)-N(2)	136.1(3)	P(1)-P(2)-C(4)	109.1(0)
		S(2)-P(2)-C(4)	113.5(1)
		S(2)-P(2)-C(2)	120.7(1)
		C(4)-P(2)-C(2)	108.8(1)
		P(1)-C(1)-N(1)	127.3(1)
		C(2)-C(1)-N(1)	128.6(2)
		C(1)-C(2)-N(2)	130.6(2)
		P(2)-C(2)-N(2)	126.0(2)
		Torsion: S(1)-P(1)-P(2)-S(2)	-121.9
		N(1)-C(1)-C(2)-N(2)	9.7

Tab. 36: Signifikante Strukturparameter von 1.2-Diphospheten und von 1.2-Diphosphetensulfiden

im Vergleich mit einem Diphosphandisulfid und einem Dithiet (d in pm, $\angle$ in $^\circ$), mit Standardabweichung).

	d _{pp}	d _{C=C}	d _{pCendo}	d _{pCexo}	d _{p=S}	$\angle$ ppC _{endo}	$\angle$ PC=C	$\angle$ RC=C	Abw.	[Lit.]
$\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{S} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{PhP}-\text{PPh} \quad \underline{60} \\ \text{Et}_2\text{NC}=\text{CNEt}_2 \end{array}$	223.7(1)	137.8(1)	180.3 ^a	180.1 ^a	193.7 ^a	76.15 ^a	103.7 ^a	129.6 ^a	6.0 ^a	
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{t}^{\text{t}}\text{BuP}-\text{P}^{\text{t}}\text{Bu} \\ \text{Me}_2\text{NC}=\text{CSSiMe}_3 \end{array}$	221.9(1)	136.0(5)	181.4 ^b	187.3 ^a	195.6(1)	76.3 ^a	103.6 ^a	131.1 ^c	5.6 ^d	[434]
$\begin{array}{c} \text{PhP}-\text{PPh} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{PhC}=\text{CPh} \end{array}$	224.8(1)	135.8(4)	183.0(3)	181.4(4)	-	74.7(1)	102.1(2)	131.2(3)	19 ^d	[21]
$\begin{array}{c} \text{PhP}-\text{PPh} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{t}^{\text{t}}\text{BuC}=\text{C}^{\text{t}}\text{Bu} \end{array}$	221.4(4)	135.7(5)	184.7 ^a	184.8	-	76.3 ^a	102.9 ^a	135.4 ^a	10 ^d	[22]
$\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{S} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{MePhP}-\text{PPhMe} \end{array}$	221 ^d	-	182 ^{de}	188 ^{df}	198 ^d	102.9 ^{dg}	-	-	-	[438]
$\begin{array}{c} \text{S}-\text{S} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CF}_3\text{C}=\text{CCF}_3 \end{array}$	205.0(1)	140.0(3)	172.9 (10) ¹	-	-	79.2 ¹	100.8(1)	122.9(1) k	0.4(3.4)	[444] ^m

Abw.: Abweichung von der Planarität im Vierring ($^\circ$); a: Mittelwert; b: Mittelwert aus dP(V)C-endo = 177.7(3) und dP(III)C-endo = 185.1(4); c: Mittelwert aus $\angle$ NCC = 131.6(4) und $\angle$ SCC = 130.5(3); d: keine Standardabw. angegeben
e: dPMe; f: dPPh; g: $\angle$ PPMe; h: dSS; i: dCS; j: $\angle$ SSC=C; k: $\angle$ SC=C; l: da nicht angegeben aus Winkelsumme berechnet. m: mit Dampfphasen-Elektronendiffraktion bestimmt

10.3.8. Umsetzung von 45y mit Nitrilen und Isonitrilen

45y zeigt keine Bereitschaft an die $C\equiv N$ -Dreifachbindung einer Nitrilgruppe wie an die $C\equiv C$ -Gruppierung PhP-Einheiten zu addieren. Nitrile wie Acetonitril oder Benzonitril setzen sich mit 45y nicht um (Versuch 108).

Die Isonitrilgruppe reagiert dagegen mit 45y. Kurz nach dem Zusammengeben von 45y und Phenylisonitril werden im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei sehr ähnliche ABCD-Spinsysteme ($\underline{64^1}$: $\underline{64^2}$ = 47:53) sichtbar, die ca. 30 % der Gesamtintensität der Phosphorsignale repräsentieren (Versuch 109). Die Verbindungen $\underline{64^1}$ und $\underline{64^2}$ sind recht labil. Nach einem Tag zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum nur noch breite Signalberge.

Die ^{31}P -NMR-Parameter für $\underline{64^1}$ und $\underline{64^2}$ zeigen nach der Spektrensimulation [403] recht ähnliche Werte, die vermuten lassen, daß es sich bei $\underline{64^1}$ und $\underline{64^2}$ um isomere Verbindungen handelt (s. Abb. 54). Es liegen je zwei direkt gebundene Phosphoratome vor: $J_{\text{AB}} = -275.9 \text{ Hz}$ (bzw. für $\underline{64^2} = -272.9 \text{ Hz}$) und $J_{\text{CD}} = -311.0 \text{ Hz}$ (-312.4 Hz). Außerdem zeigen sich Kopplungen zwischen weiter entfernten Phosphoratomen: $J_{\text{AC}} = -79.3 \text{ Hz}$ (-75.0 Hz) und $J_{\text{BD}} = 14.5 \text{ Hz}$ (17.0 Hz) und eine Fernkopplung: $J_{\text{AD}} = 6.0 \text{ Hz}$ (3.0 Hz) und $J_{\text{BC}} = 1.0 \text{ Hz}$ (1.0 Hz).

In Anlehnung an die bisher gefundenen Reaktionen von 45y mit ungesättigten Bindungen sollten sich PhP-Einheiten 1.1- oder 1.2-an die Isonitrilgruppe addieren können. Dies ist auch aus Reaktionen von Isonitrilen und Carbenen bzw. Nitrenen bekannt [445]. Die nachstehend vorgeschlagene Struktur ist mit den NMR-Daten und der Forderung nach einem Diastereomerenpaar

vereinbar (vgl. Abb. 54).

Mit dem weniger elektrophilen $t\text{Bu-CH}_2\text{-CMe}_2\text{-NC}$ unterbleibt dagegen eine Reaktion mit 45y (Versuch 110).

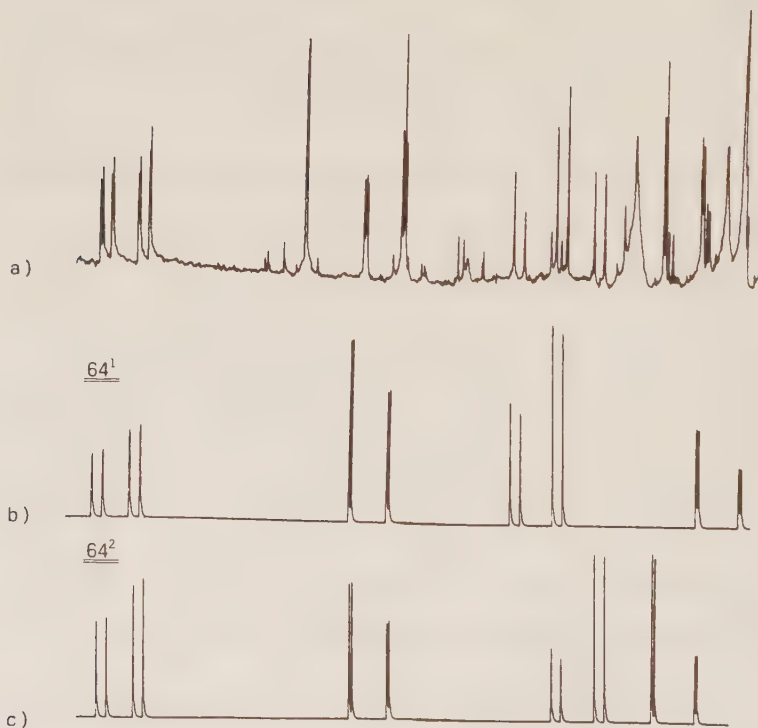
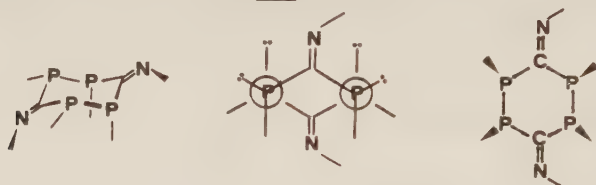
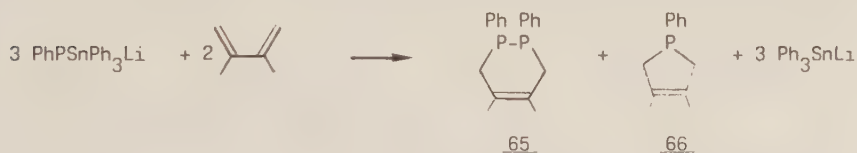


Abb. 54: Experimentelles (THF, 25 °C) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von 45y mit $\text{PhN}\equiv\text{C}$ (a) sowie die durch Simulation erhaltenen ABCD-Spektren der Isomere 64¹ und 64² (b, c).

10.3.9. Umsetzung von 45y mit 1.3-Dienen

Die Reaktion zwischen 45y und 2.3-Dimethylbutadien zu 3.4-Dimethyl- Δ^4 -tetrahydro-1.2-diphosphorin 65 geht langsam vor sich. Selbst mit überschüssig zugesetztem Dien braucht die Umsetzung mindestens zwei Wochen (Versuch 111a). Entsprechend lange dauert es, bis das 1.3-Dien mit $(\text{PhP})_5$ und einer katalytischen Menge Ph_3SnLi zu 65 abreagiert hat (Versuch 111b): Nach drei Wochen sind erst ca. 30 % des als 45y eingesetzten Phosphors zu 65 umgesetzt. Bei dieser Reaktion bildet sich in kleinen Mengen (5 %) auch das 3.4-Dimethyl-1-phospholen 66.



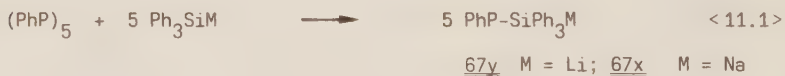
65 und 66 werden auch direkt aus $(\text{PhP})_5$ und 2.3-Dimethylbutadien bei hoher Temperatur (160 °C/20 h: 25 % 65; 23 % 66) [23,24] oder durch Belichtung einer Lösung von $\text{PhP}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{H}$ und Dien (75 % 65; 15 % 66) [257] erhalten.

Mit Norbornadien reagiert 45y nicht (Versuch 112).

11. (PhP)₅-Abbau mit dem Triphenylsilylanion

11.1. Umsetzung von (PhP)₅ mit Ph₃SiLi und Ph₃SiNa

(PhP)₅ reagiert mit Ph₃SiLi oder Ph₃SiNa bei einem Ph₃Si⁻/PPh-Verhältnis von 1 in THF bei 25 °C vollständig ab (V 113). Laut ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus (PhP)₅ und Ph₃SiLi (s. Abb. 55) entstehen zwei Produkte. Das Hauptsignal mit 96 % (δ³¹P = -152.5) wird dem Triphenylsilylphenylphosphid 67y zugeordnet, das Nebensignal mit δ³¹P = -97 seinem Dimeren. Diese Zuordnung lehnt sich an die beim Abbau mit Triphenylstannid gefundenen Verhältnisse (vgl. Abschnitt 10.1 und 10.2.) an.



Das Verhältnis der beiden Produkte verschiebt sich beim Abkühlen (Erwärmen) stark zugunsten (zuungunsten) des Dimeren (Versuch 114, Abb. 55). Die Konzentrationsabhängigkeit des Gleichgewichtes wurde hier nicht untersucht.

So überzeugend die Verhältnisse dem Monomer/Dimer-Gleichgewicht beim Stannylphosphid 45y gleichen, so unerwartet ist andererseits die Bildung eines dimeren Silylphosphids, das mit fünf-fachkoordiniertem Silicium zu formulieren ist. Si-Pentakoordination wird sonst nur mit Fluor-, Chlor- und Sauerstoffs substituenten erreicht [446 - 448].

Wie auch beim (PhP)₅-Abbau mit Ph₃SnNa (vgl. Abschnitt 10.1.2.) werden im ³¹P-NMR-Spektrum von Reaktionslösungen aus (PhP)₅ und Ph₃SiNa neben den Signalen von 67x auch die von (PhP)₄²⁻ gefun-

den (Versuch 115). $(\text{PhP})_4\text{Na}_2$ entsteht beim Abkühlen der Reaktionslösung in Produktanteilen von ca. 40 % (in konzentrierteren Lösungen bis zu 67 %, -60°C) (Versuch 116, Abb. 55).



Die Isolierung von 67 gelingt nicht. Ähnliche Instabilität findet BECKER beim Trimethylsilylphenylphosphid. $\text{PhP-SiMe}_3\text{Li/Na}$ entsteht bei der Umsetzung von PhPH-SiMe_3 mit MeLi (oder NaPH_2) bzw. bei der Reaktion von $\text{PhP}(\text{SiMe}_3)_2$ mit MeLi oder NaOH [340] [349,435]. BAUDLER beschreibt das aus der Metallierung von PhPH-SiMe_3 mit Kalium erhaltene $\text{PhP-SiMe}_3\text{K}$ als ein extrem empfindliches THF-Addukt [449].

11.2. ^{31}P -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren

Im ^{31}P -NMR-Spektrum von 67 offenbart das Hochfeldsignal bei $\delta = -152.5$ (67ay) bzw. bei $\delta = -155.5$ (67ax) durch seine ^{29}Si -Satelliten (4.8 % der Gesamtintensität bei einer natürlichen Häufigkeit für ^{29}Si von 4.7 %), daß eine Ph_3Si -Gruppe pro Phosphoratom gebunden ist. Die Größe der P-Si-Kopplung ($J_{\text{PSi}} = 62.8$ Hz für 67ax, 61.4 Hz für 67ay) deutet auf eine direkte Bindung zwischen Phosphor und Silicium hin. Für Silicium mit der Koordinationszahl 4 sind P-Si-Kopplungen mit $J > 100$ Hz kaum beobachtet worden [446,450] und liegen in der Regel zwischen $J = 7$ bis 50 Hz [341]. Der höchste Wert für vierfachkoordiniertes Silicium wurde für $\text{HP-SiH}_3\text{Li}$ mit $J_{\text{PSi}} = 256$ Hz gemessen [451]. Die J_{PSi} -Werte von 67 können über die magnetogyrischen

Verhältnisse mit den J_{PSn} -Werten von 45 korreliert werden [464].

$$K_{\text{PX}} = \frac{4\pi^2}{h} \left| \frac{J_{\text{PX}}}{\gamma_{\text{P}} \gamma_{\text{X}}} \right| \quad \gamma_{\text{P}} = 10.841; \gamma_{\text{Si}} = -5.3188$$

$$\gamma_{\text{Sn}} = -10.021$$

$$\frac{K_{\text{PX}^1}}{K_{\text{PX}^2}} = \frac{J_{\text{PX}^1} \gamma_{\text{X}^2}}{J_{\text{PX}^2} \gamma_{\text{X}^1}}; \quad \frac{K_{\text{P}^{119}\text{Sn}}}{K_{\text{P}^{29}\text{Si}}} = \frac{1328.8 \gamma_{\text{Si}}}{62.8 \gamma_{\text{Sn}}} = 11.23; \quad \frac{1361.0 \gamma_{\text{Si}}}{61.4 \gamma_{\text{Sn}}} = 11.76;$$

Die größere s-Elektronendichte s_{O}^2 am Zinnatom bewirkt eine größere Kopplung zwischen P und Sn als zwischen P und Si (FERMI-Kontaktterm, $s_{\text{O}}^2 = 6.68$ für Sn; $s_{\text{O}}^2 = 3.81$ für Si). Beim Dimeren gestaltet sich der spektroskopische Nachweis einer P-Si-Bindung über Beobachtung der Si-Satelliten schwierig. Die Größe der Kopplungskonstanten sollte im Vergleich zum Monomeren 67a drastisch abnehmen, zieht man die Verhältnisse im Falle $\text{PhP-SnPh}_3\text{Li}/[\text{PhP-SnPh}_3\text{Li}]_2$ zum Vergleich heran (vgl. Abschnitt 10.2., Tab. 19). Der zu erwartende Wert für J_{PSi} wird kleiner als die Breite der Signalbasis sein. Der Versuch, im ^{29}Si -NMR die J_{PSi} -Kopplung über die Polarisierung einer SiH-Kopplung (INEPT-Pulsfolge) zu bestimmen, brachte wegen der großen Entfernung des nächsten Protons (ortho-H im Phenylring) kein Ergebnis.

Im ^{29}Si -NMR-Spektrum ergibt sich für 67x (bzw. 67y) ein δ -Wert von -4.0 (bzw. -4.1). Dieser Wert korreliert in dem von MITCHELL aus 48 Zinn- und Siliciumverbindungen erstellten Diagramm [452] gut mit der ^{119}Sn -Verschiebung von 45x bzw. 45y (Abb. 39).

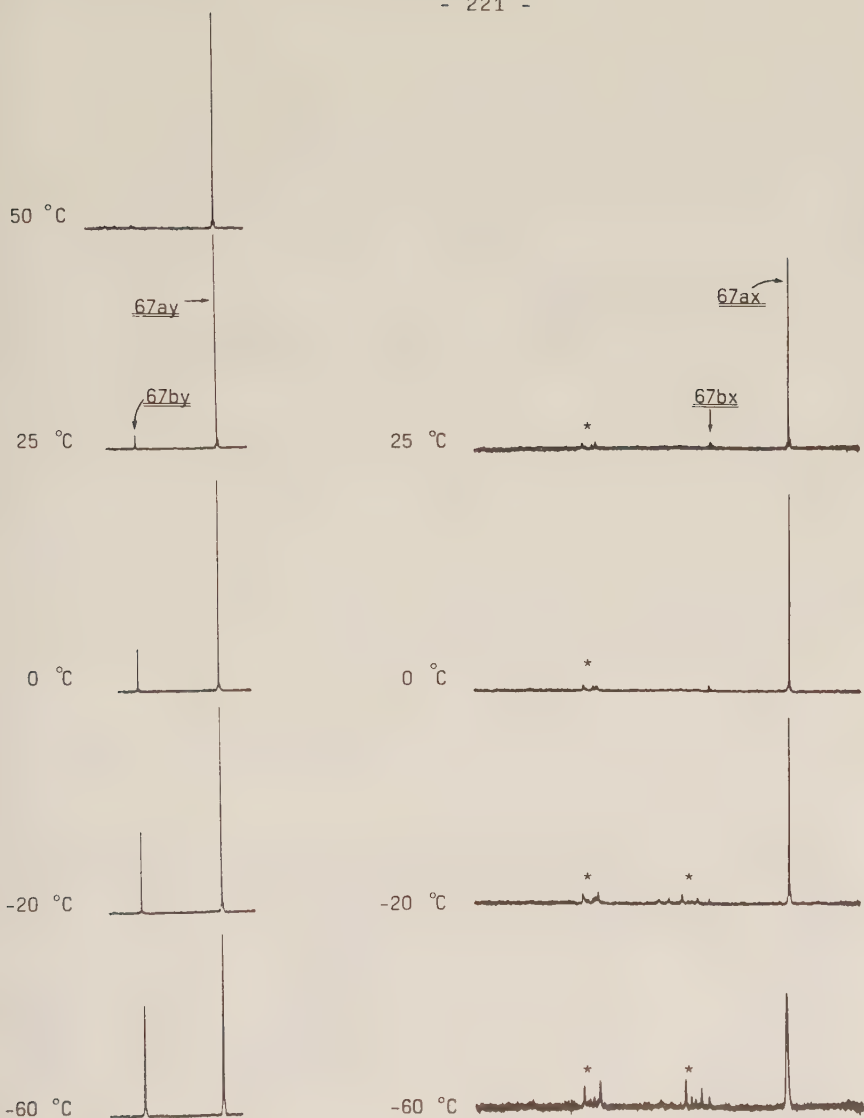
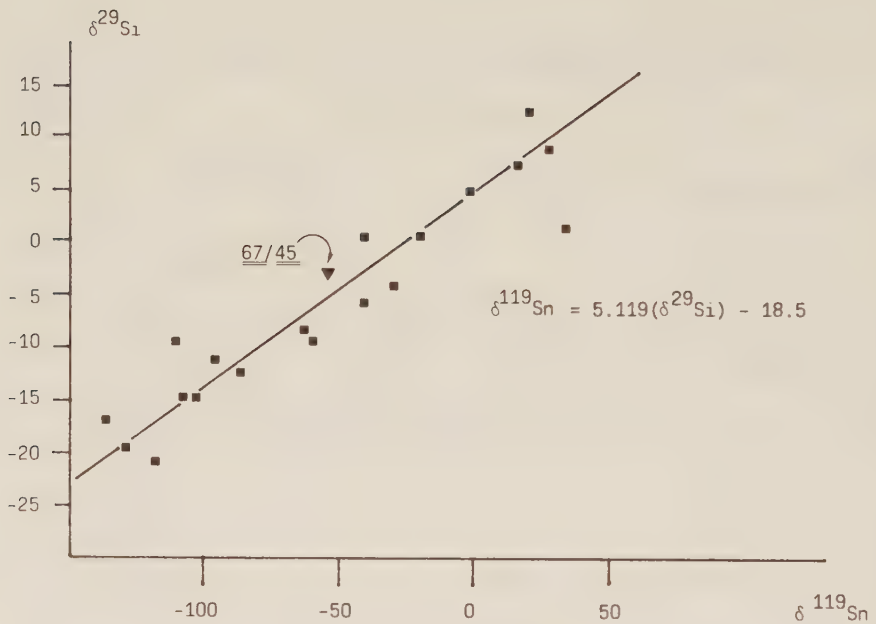


Abb. 55: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Umsetzung von $(\text{PhP})_5$ mit Ph_3SiLi ($\text{Ph}_3\text{SiLi}/\text{PhP} = 1$) in Abhängigkeit von der Temperatur, sowie aus der Umsetzung von $(\text{PhP})_5$ mit Ph_3SiNa ($\text{Ph}_3\text{SiNa}/\text{PhP} = 1$). (* = Linien von $(\text{PhP})_4\text{Na}_2$)



Wertetabelle zu Abb. 39

E = Si, Sn	$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{119}\text{Sn}$		$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{119}\text{Sn}$
EHMe ₃	-15.5	-105	EMeCl ₃	12.5	20
EHet ₃	0.1	- 40	EMe ₃ I	8.9	39
EHPH ₃	-17.7	-148	EPh ₃ Cl	-15.3 ^a	-101 ^b
EMePh ₃	-12.5	- 93	(EMe ₃) ₃ P	0.3	36
EMe ₂ Ph ₂	- 9.4	- 60	EPh ₃ (PPhM)	- 4.1 <u>67</u>	- 51.8 <u>45</u>
EMe ₃ Ph	- 5.1	- 28	EMe ₃ (SiMe ₃)	-19.8	-127
EMe ₂ Vinyl ₂	-13.7	- 84	EMe ₃ (SnMe ₃)	-10.3	-110
EMe ₂ (CH=CHMe) ₂	-22	-116			
EMe ₃ CH=CH ₂	- 7.6	- 40			
EMe ₃ (CH=CHMe)	-10.6	- 58			
EEt ₄	7.1	17.8			

a: $\delta = -15.3$ [453], $\delta = -1.5$ [455]; b: $\delta = -48$ [454], $\delta = -101$ (THF, eigene Messung)

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer THF-Lösung, die 67ay als Hauptprodukt enthält, zeigt sich das Signal für den ipso-Kohlenstoff der Ph_3Si -Gruppe durch den Phosphor dublettiert und im Vergleich zum Silylanion (67ay: $\delta^{13}\text{C} = 153.2$; Ph_3SiK : $\delta^{13}\text{C} = 158.6$ [325]) hochfeldverschoben. Die Ladung ist demnach zum Teil auf den Phosphor übergegangen, besitzt aber im Vergleich zu Ph_3SiH ($\delta^{13}\text{C} = 134.2$) oder Ph_3SiCl ($\delta^{13}\text{C} = 133.8$) noch erheblich auf das Silicium lokalisierte Ladung.

Bei Zugabe von [18]Krone-6 zu einer Lösung, die 67x enthält, erfahren die Signale von 67ax und 67bx einen (unterschiedlich großen) Tieffeldshift im ^{31}P -NMR-Spektrum (für 67ax: $\delta = -155.5 \rightarrow -136.0$; für 67bx: $\delta = -101.3 \rightarrow -96.0$). Einen ähnlichen Effekt kennt man für die ^{13}C -Verschiebung der Arylkohlenstoffe in Ph_3SiM ($\text{M} = \text{Li}, \text{K}$) [325]. Die Zugabe eines Kronenethers verursacht ebenfalls eine Entschirmung (hier des ipso-Kohlenstoffes) und damit einen Tieffeldshift (Versuch 117).

Tab. 38: ^{31}P - und ^{29}Si -NMR-Daten der Abbauprodukte von $(\text{PhP})_5$ mit Ph_3SiM ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$, THF, 25 °C) sowie ihr Anteil am Gesamtphosphor (in %)

		$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^{29}\text{Si}$	J_{PSi} (Hz)	Anteil bei 25 (-60) °C
<u>67ax</u>	$\text{PhP-SiPh}_3\text{Na}$	-155.5	-4.0	62.8	78 (44) ^b
<u>67ay</u>	$\text{PhP-SiPh}_3\text{Li}$	-152.5	-4.1	61.4	95 (66)
<u>67bx</u>	$[\text{PhP-SiPh}_3\text{Na}]_2$	-101.3	a)	a)	2 (3) ^b
<u>67by</u>	$[\text{PhP-SiPh}_3\text{Li}]_2$	-96.8	a)	a)	5 (34)

a) wegen zu geringer Intensität nicht zu bestimmen

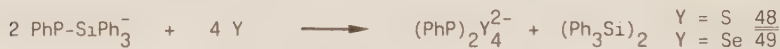
b) dritte Komponente ist $(\text{PhP})_4\text{Na}_2$, s. Exp. Teil (Versuch 116)

11.3. Reaktionen des Triphenylsilylphenylphosphids 67

Im Vergleich zu $\text{PhP-SnPh}_3\text{M}$ 45 ist bei den Reaktionen von $\text{PhP-SiPh}_3\text{M}$ 67 zu erwarten, daß die P-Si-Bindung weniger leicht aufgegeben wird. Diese Annahme wird durch die höhere Bindungsstärke (vgl. Abschnitt 12.4.) erklärt und im Experiment bestätigt. In diesem Sinne sind im Folgenden Vergleiche zwischen 45 und 67 gezogen.

11.3.1. Umsetzung von 67y mit Chalkogenen

Mit 67y erhält man, ebenso wie bei 45y (s. Abschnitt 10.3.1), mit Chalkogenen Y (Y = S, Se) beim Verhältnis 67:Y = 1:2 $(\text{PhP})_2\text{S}_4\text{Li}_2$ 48 und $(\text{PhP})_2\text{Se}_4\text{Li}_2$ 49 (Versuch 118, 119).



Auffallend ist jedoch, daß beim Schwefeln von 67 das Signal mit $\delta^{31}\text{P} = 77$ in Anteilen bis zu 40 % (am Gesamtphosphor) entsteht. Beim Selenieren erhält man im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (im Unterschied zu 45) zusätzlich zu 49 ein Hochfeldsignal ($\delta = -30$), das ^{77}Se -Satelliten besitzt ($J_{\text{PSe}} = 499 \text{ Hz}$) und dem Triphenylsilylphenyldiselenophosphonat 68 zugeschrieben wird. Die Intensität der Se-Satelliten (17 % der Gesamtintensität, Theorie 15.2 %) weisen es in Übereinstimmung mit der für 68 vorgeschlagenen Zusammensetzung als eine Verbindung aus, die zwei Selenatome pro Phosphoratom besitzt.



11.3.2. Protonierung von 67y

Während sich das Primärprodukt bei der Protonierung von 45y, das Triphenylstannylphenylphosphan 50a (Abschnitt 10.3.2.), innerhalb von 2 d vollständig zersetzt, bleibt das Triphenylsilylphenylphosphan 69a über den Beobachtungszeitraum (7 d) stabil (Versuch 120). Mit seinen ^{31}P -Parametern schließt sich 69a den bekannter Silylphosphane an (s. Tab. 40).



11.3.3. Alkylierung von 67y

Mit 45y reagieren Alkylhalogenide RX über Triphenylstannylalkylphenylphosphane innerhalb weniger Stunden zu 1.2-diphenyl-1.2-dialkyldiphosphane ab (s. Abschnitt 10.3.3.). Bei der analogen Reaktion mit 67y findet man dagegen nach einem Tag im ^{31}P -NMR-Spektrum noch bis zu 40 % (der Signalgesamtintensität) die Triphenylsilylalkylphenylphosphane PhPR-SiPh_3 69b - g (V 121).



R = Me	<u>69b</u>	<u>51b</u>
Et	<u>69c</u>	<u>51c</u>
Pr	<u>69d</u>	<u>51d</u>
^1Pr	<u>69e</u>	<u>51e</u>
Bu	<u>69f</u>	<u>51f</u>
Bzl	<u>69g</u>	<u>51g</u>

Die $\delta^{31}\text{P}$ -Werte der Silylphosphane 69 sind im Vergleich zu denen der Stannylphosphane 50 um 7 bis 9 ppm, im Vergleich zu denen

der Trimethylsilylalkylphenylphosphane um 6 bis 7 ppm hochfeldverschoben (siehe Tabelle 44). Ein Vergleich der reduzierten Kopplungskonstanten der einander entsprechenden Silyl- und Stannylphosphane zeigt einen Wert für den Quotienten K_{PSn}/K_{PSi} , der in der Größenordnung (9.9 - 13.1) liegt, wie man ihn aus dem Vergleich von $PhP-SnPh_3M/PhP-SiPh_3M$ ($M = Na, Li$, $K_{PSn}/K_{PSi} = 11.2$ bzw. 11.8, vgl. Abschnitt 10.2.) oder von $Ph_2P-SnMe_3$ [335] und $Ph_2P-SiMe_3$ [456] ($K_{PSn}/K_{PSi} = 14.9$) kennt.

Die Labilität einer P-Si-Bindung in Silylalkylphosphanen fand auch APPEL [457]. FRITZ fand, daß $Et_2P-SiMe_3$ gegen EtI instabil unter P-Si-Bindungsspaltung ist [458].

Tab. 40: ^{31}P -NMR-Daten von Silylphosphanen $R^1R^2P-SiR_3^3$

R^1	R^2	SiR_3^3	$\delta^{31}P$	$^1J_{PH}$ (Hz)	[Lit.]
Ph	H	$SiMe_3$	-123.0	199.0	[449,457]
Ph	H	$SiPh_3$	-129.8	205.0	<u>67a</u>
Ph	H	Si^tBu_3	-129.1	216.7	<u>73a</u>
Mes	H	$SiMe_3$	-158.0	207.0	[349]
Ttb	H	$SiMes_2OMe$	-112.6	219.0	[459]
C_{Hex}	H	$SiMe_3$	-125.5	186.0	[349]
tBu	H	$SiMe_3$	- 85.5	189.0	[349,460]
Ph	$SiMe_3$	$SiMe_3$	-132.8	-	[461]
Mes	$SiMe_3$	$SiMe_3$	-164.0	-	[349]

Mit den Chlorsilanen R_3SiCl ($R = Me, Ph$) kann 67y in die Bis-silylphenylphosphane $PhP(SiR_3)SiPh_3$ 69h, k, mit Ph_3SnCl in $PhP(SnPh_3)SiPh_3$ 69i überführt werden (Versuch 122).

Tab. 41: Vergleich der ^{31}P -NMR-Daten von PhPR-SnPh_3 , PhP-SiPh_3 , PhP-SiMe_3 und PhP-H (J in Hz, $J_{\text{PSn}} = J_{\text{P119Sn}}$)

R	$\delta^{31}\text{P}$ -Werte von PhPR-E				J_{PSnPh_3}	J_{PSiPh_3}	$\frac{K_{\text{PSnPh}_3}}{K_{\text{PSiPh}_3}}$	Lit. für PhPRSiMe_3
	E = SnPh_3	E = SiPh_3	E = SiMe_3	E = H				
H	-150.9 <u>50a</u>	-129.8 <u>69a</u>	-123.6	-125.0	643.9	26.7	12.86	[449, 462]
Me	- 97.6 <u>50b</u>	-104.3 <u>69b</u>	- 98.2	- 72.3	737.1	33.5	11.68	[457]
Et	- 75.7 <u>50c</u>	- 82.8 <u>69c</u>	- 76.3	- 44.7	711.8	38.5	9.92	[457]
Pr	- 82.5 <u>50d</u>	- 89.7 <u>69d</u>	- 83.6		727.3	30.6	12.96	[457]
^1Pr	- 53.6 <u>50e</u>	- 62.4 <u>69e</u>			723.7	35.7	10.79	
Bu	- 82.0 <u>50f</u>	- 89.6 <u>69f</u>	- 82.9		726.1	33.0	11.71	[457]
Bz1	- 72.1 <u>50g</u>	- 79.4 <u>69g</u>			725.0	29.5	13.1	
Hex			- 62.2					[457]
Ph	- 56.0		- 53.7	- 41.1				[457][310, 315] ^b
SiMe_3	-145.8 <u>50h</u>	-142.1 <u>69h</u>	-137.0	-123.6	768.0	a)		[461]
SnPh_3	-162.1 <u>50i</u>	-147.2 <u>69i</u>		-150.9	818.5	a)		
SiPh_3	-147.2 <u>50k</u>	-142.0 <u>69k</u>	-142.1	-129.8	a)	a)		

a) nicht bestimmt; b) für PhPR-SnPh_3

11.3.4. Umsetzung von 67y mit Säurechloriden

Durch Umsetzung von 67y mit zwei Äquivalenten Säurechlorid RCOCl ($\text{R} = \text{Me}, {}^t\text{Bu}, \text{Ph}$) werden wie bei 45y (vgl. Abschnitt 10.3.4.) die Diacylphosphane $\text{PhP}(\text{COR})_2$ 52 erhalten (Versuch 123).



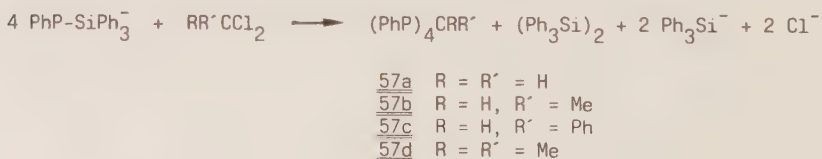
Als Nebenprodukt entsteht (zu ca. 30 %) $\text{PhP}(\text{SiPh}_3)_2$, das durch Dismutierung von Silylacylphosphan entstehen kann.



Die Umsetzung von Trimethylsilylphosphanen und -phosphiden und einem Äquivalent Säurechlorid wird zur Darstellung von Phosphaalkenen und Phosphaketen [369] benutzt.

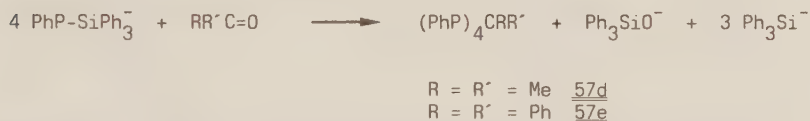
11.3.5. Umsetzung von 67y mit 1,1'-Dichloriden

Mit 1,1'-Dichloriden setzt sich 67y bei Raumtemperatur zögernd zu 1.2.3.4-Tetraphenyl-1.2.3.4-tetraphospholanen um. Erst nach Erwärmen der Lösung auf 60 °C bilden sich die Tetraphospholane in besseren Ausbeuten (Versuch 124, vgl. Abschnitt 10.3.6.).



11.3.6. Umsetzung von 67y mit Carbonylverbindungen

Die Bildung von Tetraphosphenen 57 aus $\text{PhP-SnPh}_3\text{Li}$ und Carbonylverbindungen $\text{RR}'\text{C=O}$ gelang nicht (Versuch 125), es entstand nur $(\text{PhP})_5$. Die Umsetzung war erst mit den Dichloriden $\text{RR}'\text{CCl}_2$ dieser Carbonylverbindungen erfolgreich (s. Abschnitt 10.3.6.). Dagegen vermag 67 mit Carbonylverbindungen zu Tetraphosphenen zu reagieren (Versuch 126).



Mit Ketonen (Aceton, Benzophenon) bilden sich 57d und e. 57e schließt sich mit seinen NMR-Daten den (aus Abschnitt 10.3.6.) bekannten Tetraphosphenen an (Abb. 57, Tab. 27).

Da das Ph_3Si^- -Anion eine höhere Nucleophilie als das Ph_3Sn^- besitzt (wie nucleophile Verdrängungsreaktionen am PhP-Zentrum zeigen, s. Abschnitt 13.), sollte auch der Phosphor in 67 stärker nucleophil sein als der in 45. Damit ist ein nucleophiler Angriff des phosphidischen Zentrums in 67 an den Carbonylkohlenstoff gegenüber 45 begünstigt.

Mit dem Lithiumsalz 67y sieht man im ^{31}P -NMR-Spektrum einer Lösung aus 67y und Benzophenon (im Verhältnis 1:1) neben den Linien des $\text{AA}'\text{XX}'$ -Systems von 57e auch das Signal von 1.1-Diphenylmethylidenphenylphosphan PhP=CPh_2 ($\delta^{31}\text{P} = 232$). BECKER erhält dieses aus $\text{PhP-SiMe}_3\text{Li}$ und $\text{Ph}_2\text{C=O}$ als einziges Produkt [340]. Aldehyde RHC=O ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) erzeugen aus 67 dagegen nur $(\text{PhP})_5$. 45 reagiert mit Dimethylformamidchlorid (nicht

aber mit Dimethylformamid) zum N,N-Dimethylaminomethyliden-phenylphosphan 53 (s. Abschnitt 10.3.5.). Diese Reaktion gelingt mit 67 bereits mit Dimethylformamid (Versuch 126e). Daß Silylphosphide mit DMF reagieren, zeigte BECKER [340]



Tetramethylharnstoff ist dagegen auch mit 67 zu unreaktiv, hier erhält man erst mit dem Tetramethylharnstoffdichlorid (wie bei 45, Abschnitt 10.3.5.) das Bis(dimethylamino)methylidenphenylphosphan 55 (Versuch 126f).

Tab. 42: Produktanteile aus den Reaktionen von 67 und 45 mit Carbonylverbindungen $\text{RR}'\text{C=O}$ und deren Dichloriden $\text{RR}'\text{CCl}_2$ (Anteile in % des Gesamtphosphors, erhalten aus den Integralen im ^{31}P -NMR-Spektrum)

A = $\text{PhP=CRR}'$; T = $(\text{PhP})_4\text{CRR}'$; P = $(\text{PhP})_5$; O = keine Reaktion
a) nicht durchgeführt b) durch Nebenprodukte auf 100 % ergänzt
c) nach 1d/60°C d) 67y, 60 %; $(\text{PhP})_4\text{Na}_2$, 40 % e) $(\text{PhP})_4\text{Na}_2$ 71 %

R	R'	$\text{RR}'\text{C=O} + \text{PhP-EPh}_3^-$						$\text{RR}'\text{CCl}_2 + \text{PhP-EPh}_3^-$					
		Si			Sn			Si			Sn		
		A	T	P	A	T	P	A	T	P	A	T	P
H	H		a)			a)			91 ^b			92 ^b	
H	Me			70			100		80 ^{bc}			100	
Me	Me		100	43 ^b				34	52 ^{bc}			100	
H	Ph			78 ^b			45 ^b	45	55 ^{bc}			75	15 ^b
Ph	Ph		86 ^b				100		68 ^b				100
H	Cl		a)			a)		80	20			65	35
Me	Cl			80 ^b			68 ^b	d)				25	75
Cl	Cl		a)			a)			100				100
H	NMe ₂	73		27		0		31	41 ^b		36		64
Me	NMe ₂		a)			a)		12	72 ^b		38		48 ^b
NMe ₂	NMe ₂		0			0		22	53 ^b		41		59
t-Bu	NMe ₂			42 ^b		0			e)			(47)	32 ^b

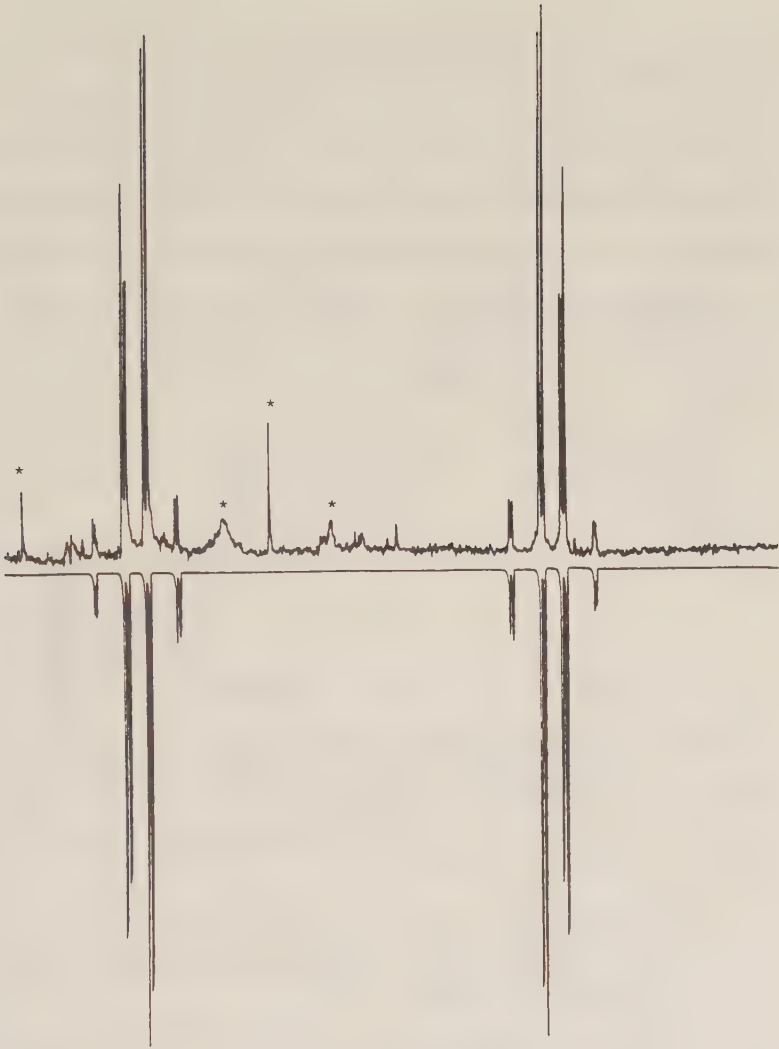
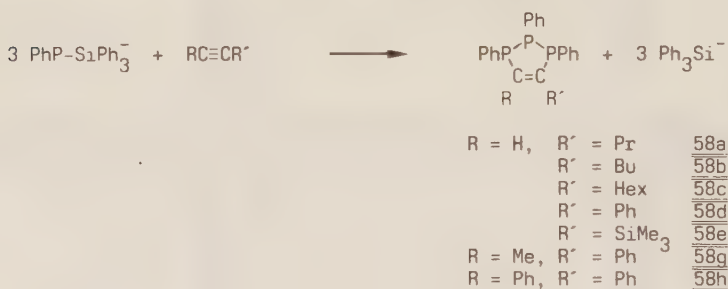


Abb. 57: $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $(\text{PhP})_4\text{CPh}_2$ 57e (THF, 25 °C)
(* = Verunreinigung)

11.3.7. Umsetzung von 67y mit Alkinen

Mit geeigneten Alkinen hat sich 45y bei Raumtemperatur nach einem Tag vollständig zu den Triphospholenen 58 umgesetzt (vgl. Abschnitt 10.3.7.). 67y reagiert nicht im gleichen Maße. Auch längere Reaktionszeiten führen bei weitem nicht zu einer vollständigen Umsetzung. Mehrtägiges Rückflußkochen bewirkt lediglich einen Umsetzungsgrad von ca. 50 %, daneben liegt 67 unverändert vor (Versuch 127).



Der Reaktivitätsabstufung der Alkine bleibt (bei gleichen Bedingungen wie Raumtemperatur und Molverhältnis 67: Alkin = 3:1) die gleiche, wie sie aus der Reaktion von 45y mit Alkinen bekannt ist (s. Tab. 32):

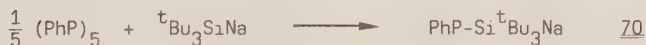
- Alkine HC≡CR' (R' = Pr, Bu, Hex, SiMe₃), die 45y zu Triphospholene 58 umgesetzt haben, führen mit 67 zu maximal 40 % des gewünschten Produktes
- Alkine, die mit 45y kein Triphospholen bildeten, sondern sofort 45y zum (PhP)₅ umsetzten, wie RC≡CR' (R = R' = Me, Pr, COOMe; R = H, R' = COOEt) vermögen dies nur mit stark elektronenziehenden Resten R wie COOR. Mit R = R' = Me, Pr und PhC≡C-COOEt zeigt das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum neben (PhP)₅ noch die Signale von (PhP)₄Na₂ (bei Verwendung von 67x, siehe Versuch 128)
- Wie bei der Reaktion mit 45y beläßt auch Me₃SiC≡CSiMe₃ 67 unumgesetzt.

12. (PhP)₅-Abbau mit dem Tri^tbutylsilylanion

12.1. Abbaugleichgewichte

Gegenüber Ph_3Si^- sollte ein Alkylsilylanion wie $^t\text{Bu}_3\text{Si}^-$ ein stärkeres Nucleophil darstellen. Wie ^{13}C -NMR-Untersuchungen belegen [325], erfährt beim sukzessiven Ersatz eines Phenyl- durch einen Methylsubstituenten in der Reihe $\text{Ph}_{3-n}\text{Me}_n\text{SiLi}$ ($n = 0, 1, 2$) das Signal für C-i einen shift zu tieferem Feld, d.h. die Ladung am Siliciumatom wächst.

Bei äquimolarer Zugabe von $^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ finden sich im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung (THF, 25 °C) ein Singulett und ein AB-System. Das Singulett wird dem Tri^tbutylsilylphenylphosphid 70, das AB-Signal dem 1-Tri^tbutylsilyl-1.2-diphenyldiphosphid 71 zugeschrieben (Versuch 129).



Beim Reaktantenverhältnis $\text{PhP}/^t\text{Bu}_3\text{Si}^- = 1$ entstehen beide Abbauprodukte in annähernd gleicher Menge (70: 51 %, 71: 49 %). Mit steigender Zugabe an $^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ kann das Verhältnis zugunsten von 70 verschoben werden (bei $\text{PhP}/^t\text{Bu}_3\text{Si}^- = 1.5$ liegen 71 % 70 und 29 % 71 vor) (Versuch 130 und Abb. 58). Ein ähnliches Verhalten kennt man bereits aus der Reaktion von $(\text{PhP})_5$ mit Dialkylamiden und Alkoholaten (s. Abschnitt 8.). Dies legt nahe, daß beim Übergang vom Ph_3Si^- zum $^t\text{Bu}_3\text{Si}^-$ die Möglichkeit geringer wird, daß die Silylgruppe die Phosphidladung mitträgt. Ein Signal, das einem Dimeren zugeordnet werden könnte, fehlt im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösungen.

Ein am Silicium ^tButylsubstituiertes Silylphosphid ist von YOSHIFUJI beschrieben [463]. Er erhält das Dimethyl^tbutylsilylmesitylphosphid MesP-Si^tBuMe₂Li bei der Deprotonierung des Phosphans (keine Angabe von NMR-Daten).

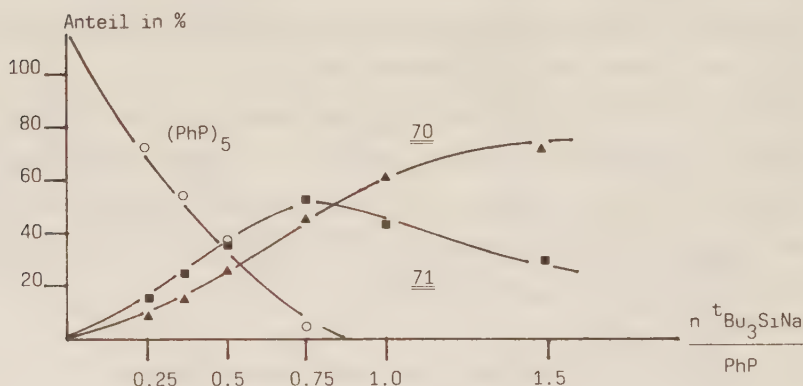


Abb. 58: Prozentuale Verteilung der Produkte bei der Umsetzung von (PhP)₅ mit ^tBu₃SiNa in Abhängigkeit von der zugesetzten Menge ^tBu₃SiNa.

12.2. NMR-Spektren

Im ³¹P-NMR-Spektrum liegt das Signal für PhP-Si^tBu₃Na mit $\delta = -157.8$ im erwarteten Bereich (vgl. auch die δ -Werte für 67 und 45, Tab. 38 und 19). Die ³¹P-NMR-Parameter von 71 schließen sich denen von Phosphiden des Typs PhP-PPhX⁻ an (s. Tab. 43). Die im Vergleich zu 67 stärkere Bindung zwischen P und Si zeigt sich in der größeren J_{PSi}-Kopplung (70: J_{PSi} = 79 Hz, 67: 63 Hz). Im ²⁹Si-NMR-Spektrum erfährt der Wert für 70 einen

Tieffeldshift im Vergleich zu 67 (70: $\delta^{29}\text{Si} = 10.9$; 67: -4.0)
 Diese Beobachtung stimmt mit der Erfahrung überein, daß eine
 Alkylsubstitution in Phenylsiliciumverbindungen (gleiches gilt
 für Zinnverbindungen) eine Tieffeldverschiebung bedingt [341]
 (s. Tab. 44).

Tab. 43: ^{31}P - und ^{29}Si -NMR-Daten von 70 und 71 im Vergleich mit denen
 von 67, 45 und 1.2-Diphenyldiphosphiden $\text{PhP}_\text{A}-\text{P}_\text{B}\text{PhX}^-$ (J in Hz)

		$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{31}\text{P}_\text{A}$	$\delta^{31}\text{P}_\text{B}$	J_AB	J_PSi	[Lit.]
<u>70</u>	$\text{PhP}-\text{Si}^t\text{Bu}_3\text{Na}$	10.9	-157.8	-	-	79.3	
<u>67x</u>	$\text{PhP}-\text{SiPh}_3\text{Na}$	-4.0	-155.5	-	-	62.8	
<u>45x</u>	$\text{PhP}-\text{SnPh}_3\text{Na}$	-	-157.0	-	-	-	
<u>71</u>	$\text{PhP}-\text{PPh}-\text{Si}^t\text{Bu}_3\text{Na}$	-	- 71.5	-91.5	298.0	-	
	$\text{PhP}-\text{PPh}_2\text{Li}$	-	- 69.9	- 3.5	327.0	-	[35]
	$\text{PhP}-\text{PPh}-\text{PPh}_2\text{Li}$	-	- 86.0	- 8.2	216.0	-	[466]
<u>4</u>	$\text{PhP}-\text{PPh}-\text{PPhMeLi}$	-	-106.8	- 47.8 ^a	295.9	-	
<u>6</u>	$\text{PhP}-\text{PPhBuLi}$	-	- 78.2	- 20.7	331.8	-	
<u>22b</u>	$\text{PhP}-\text{PPhNEt}_2\text{Li}$	-	- 66.4	80.1	329.0	-	
<u>22c</u>	$\text{PhP}-\text{PPhN}^i\text{Pr}_2\text{Li}$	-	- 72.7	49.5	307.0	-	
<u>22d</u>	$\text{PhP}-\text{PPhTmLi}$	-	- 44.2	49.2	364.0	-	
<u>22e</u>	$\text{PhP}-\text{PPhMphLi}$	-	- 78.1	87.0	351.0	-	
<u>22a</u>	$\text{PhP}-\text{PPhNMe}_2\text{Na}$ [18-6]	-	- 92.5	70.4	453.0	-	

a) $\text{PhP}_\text{C}\text{Me}$ -Signal

Tab. 44: Abhängigkeit der $\delta^{29}\text{Si}$ - und $\delta^{119}\text{Sn}$ -Werte bei steigendem Phenyl/Alkylaustausch von Silyl- und Stannylverbindungen [341,453]

	$\delta^{29}\text{Si}$		$\delta^{119}\text{Sn}$
Ph_4Si	-13.9	Ph_4Sn	-137.0
Ph_3SiMe	-11.9	Ph_3SnMe	- 98
Ph_2SiMe_2	- 9.4	Ph_2SnMe_2	- 60
PhSiMe_3	- 5.1	PhSnMe_3	- 30
SiMe_4	0	SnMe_4	0
Ph_3SiCl	-15.3	Ph_3SnCl	- 48
Ph_2SiMeCl	10.0	Me_3^tBuSn	17.5
PhSiMe_2Cl	19.8	$^t\text{Bu}_3\text{SnCl}$	50
SiMe_3Cl	29.8		
Ph_3SiLi	-30.0		
Ph_2SiMeLi	-20.5		
PhSiMe_2Li	-22.1		
SiMe_3K	-34.4		
Ph_3SiH	-17.7		
Ph_2SiMeH	-18.5		
PhSiMe_2H	-17.6		
SiMe_3H	-17.5		

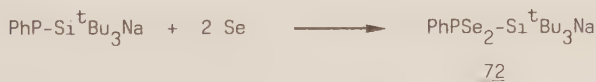
12.3. Reaktionen der Abbauprodukte von (PhP)₅ mit ^tBu₃SiNa

12.3.1. Umsetzung mit Chalkogenen

Diphenyltetraathio(bzw. -seleno)hypophosphonate (48 bzw. 49), wie man sie bei der Schwefelung (bzw. Selenierung) von 45 und 67 erhält, bilden sich im Falle des PhP-Si^tBu₃Na nicht.

Das Hauptprodukt bei der Schwefelung einer Reaktionslösung, die in etwa gleicher Menge 70 und 71 enthält (PhP/^tBu₃SiNa = 1) zeigt im ³¹P-NMR-Spektrum die gleiche Verschiebung (δ = 79), wie man sie bei der Umsetzung von 67 mit Schwefel zu 43 % beobachtet hatte. Untergeordnet beobachtet man ein AB-System, das durch Schwefelung des Diphosphids 71 entstanden sein kann (Versuch 131).

Das Hauptprodukt bei der Selenierung, 72, besitzt ebenfalls ganz ähnliche ³¹P-NMR-Daten wie 68, das Selenierungsprodukt von PhP-SiPh₃Li (72: δ = -21, J_{PSe} = 528 Hz; 68: δ = -30, J_{PSe} = 499 Hz). Die ⁷⁷Se-Satelliten besitzen 14.8 % (Theorie: 15.1 %) der Gesamtintensität des Signals. Dies macht für 72 die Zusammensetzung PhPSe₂-Si^tBu₃Na wahrscheinlich (Versuch 132).



12.3.2. Protonierung

Mit Methanol erhält man im Reaktionsgemisch aus 70 und 71 PhPH-Si^tBu₃ 73a (Versuch 133). Daneben zeigt sich im ¹H-gekoppelten ³¹P-NMR-Spektrum ein AB-System, das dem protonierten Diphosphid 71, PhPH-PPh-Si^tBu₃ 74a, zugeordnet wird.



Mit ihren ^{31}P -NMR-Daten schließen sie sich den bekannten Silylphosphanen an (vgl. Tab. 40 und 45).

12.3.3. Alkylierung

In einer Lösung, die sowohl 70 wie auch 71 enthält, werden mit Etylbromid beide Abbauprodukte ethyliert (Versuch 134). So entsteht mit 70 das Tri^tbutylsilylethylphenylphosphan 73b, mit 71 das Diphosphan PhEtP-PPh-Si^tBu₃ 74b.



Bei 73b bleibt die Umlagerung zum 1.2-Diethyl-1.2-diphenyldi-phosphan 51c (wie sie bei 45 und 67 erfolgt) aus.

Tab. 45: ^{31}P -NMR-Daten der Silylphosphane $\text{PhEtP-SiR}_3'$ und Silyldiphosphane $\text{PhRP-PPh-SiR}_3'$ (P_B bezeichnet den silylsubstituierten Phosphor, J in Hz)

		$\delta_{\text{P}_\text{A}}$	$\delta_{\text{P}_\text{B}}$	J_{AB}	J_{AH}	Lit.
<u>73b</u>	$\text{PhEtP-Si}^t\text{Bu}_3$		- 59.0			
	PhEtP-SiMe_3		- 76.3			[457]
<u>69c</u>	PhEtP-SiPh_3		- 82.8			
<u>74a</u>	$\text{PhHP-PPh-Si}^t\text{Bu}_3$	- 55.5	- 85.3	281.6	198.1	
<u>74b</u>	$\text{PhEtP-PPh-Si}^t\text{Bu}_3$	- 29.6	- 73.6	296.2		
	$\text{Ph}^t\text{BuP-PPh-SiMe}_3$	- 1.1	-103.6	150.5		[465]
	$\text{Ph}_2\text{P-PPh-SiMe}_3$	- 25.5	- 85.5	152.2		[465]
	$\text{PhSiMe}_3\text{P-PPhSiMe}_3$	-108.0	-108.0	-		[465,462]

12.3.4. Umsetzung mit Methylenchlorid und Diphenylacetylen

70 reagiert mit CH_2Cl_2 nicht zum Tetraphospholan 57a. 70 bleibt allerdings nicht unverändert, sondern zeigt im ^{31}P -NMR-Signale ($\delta = -57, -66$), die auf eine Alkylierung deuten (Versuch 135).

Auch mit Diphenylacetylen zeigt 70 auch nach mehrtägigem Erhitzen in THF keine Reaktion (Versuch 136). Wieder zeigt sich die Bindung des PhP-Bausteins an die Si^tBu_3 -Gruppe stärker als in 67 an die Ph_3Si -Gruppe.

In beiden Fällen kommt es also nicht wie beim $\text{PhP-SiPh}_3\text{M}$ oder $\text{PhP-SnPh}_3\text{M}$ zum Aufbau einer Phosphorkette (vgl. dazu Abschnitt 12.4.).

12.4. Reaktivitätsunterschiede zwischen 45, 67 und 70

Beim Ersatz des Zinnatoms in PhP-SnPh_3 45 durch ein Siliciumatom erwartet man eine festere Bindung zum Phosphoratom:

- Die Ph_3Sn -Gruppe kann am Phosphorzentrum durch eine Ph_3Si -Gruppe bereits beim Verhältnis $\text{Ph}_3\text{Sn}:\text{Ph}_3\text{Si} = 1$ verdrängt werden; umgekehrt kann Ph_3Sn^- nicht Ph_3Si^- am Phosphor substituieren (vgl. Abschnitt 13.)



Das Ph_3Si -Anion besitzt demnach die höhere Basizität und bildet mit dem Phosphor eine stärkere Bindung aus.

- Graduelle Unterschiede in der Bindungsstärke zwischen P-Si und P-Sn stellte SCHUMANN bei der Umsetzung von $\text{PhP}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{PhP}(\text{SnMe}_3)_2$ mit Ph_2PCl fest [465]. Hier wird eine P-Sn-Bindung leichter aufgegeben als eine P-Si-Bindung (wobei unterschiedliche Kondensationsprodukte, Me_3SnCl und Me_3SiCl , entstehen).



- Aufgrund der Elektronegativität von Phosphor, Zinn und Silicium ($E_{\text{P}} = 2.19$; $E_{\text{Sn}} = 1.96$; $E_{\text{Si}} = 1.81$) erwartet man eine stärker ausgeprägte Polarität der P-Si-Bindung. Elektrophile sollten in Silylphosphiden bevorzugt am Phosphor angreifen, während in Stannylphosphiden auch das Zinnatom alternativ zum Phosphor elektrophil ansprechbar sein sollte (was zur Freisetzung von $(\text{PhP})_n$ führt).



Die stärkere Bindung der R_3Si -Gruppe an das PhP-Zentrum ver-
glichen mit $PhP-SnPh_3M$ macht sich in einer unterschiedlichen
Reaktivität bemerkbar.

Chalkogene bilden mit $PhP-SnPh_3M$ ausschließlich die Tetrathio-
(bzw. seleno)hypophosphonate 48 und 49. Mit $PhP-SiPh_3M$ ent-
steht daneben unter Erhalt der P-Si-Bindung $PhPY_2-SiPh_3M$ 68,
während bei $PhP-Si^tBu_3Na$ nur $PhPY_2-Si^tBu_3Na$ und kein $(PhP)_2Y_4M_2$
(48, 49) beobachtet wird.

Triphenylstannylphosphane 50, die Protonierungs- bzw. Alkyllie-
rungsprodukte von $PhP-SnPh_3M$, gehen leichter in Diphosphane 51
über als die Triphenylsilylphosphane 69; ganz unterbleibt die
Diphosphanbildung wiederum bei 70.

Insbesondere Reaktionen, in denen (unter Abgang eines Nucleo-
phils) Phosphanketten aufgebaut werden, sind durch die stärker-
e P-Si-Bindung betroffen. Die Bildung von Tetraphospholanen 57
und Triphospholenen 58 erfordert bei $PhP-SiPh_3M$ eine höhere
Aktivierungsenergie als mit $PhP-SnPh_3M$. Mit $PhP-Si^tBu_3Na$ 70
wie auch mit $PhP-SiMe_3Li$ [340] bleibt diese Reaktion ganz aus.
Wie sich aus dem Eintreten (oder Nicht-Eintreten) obiger Re-
aktionen ablesen läßt, ist die Tendenz zur Stabilität der P- ER_3 -
Bindung in der Reihenfolge $Si^tBu_3 > SiPh_3 > SnPh_3$ fallend.

13. Abstufung der verwendeten Nucleophile, ihre relative Basizität gegenüber PhP

Der Abbau von $(\text{PhP})_5$ mit Nucleophilen X^- unter Bildung von Phosphiden des Typs $(\text{PhP})_n X^-$ ist dem Mechanismus nach eine nucleophile Substitution am pyramidalen Phosphor. Nach der Ringöffnung erfolgt der Kettenabbau schrittweise. Für das Eintreten der Reaktion ist die Nucleophilie von X maßgeblich. Die Reaktionsführung erlaubt allerdings keinen Einblick in den Ablauf des Kettenabbaus. Beobachtbar sind nur die bereits eingestellten Gleichgewichte. Ihre Lage bestimmt die Basizität von X gegenüber PhP.

Während die Basizität das thermodynamische Gleichgewicht der Konkurrenz eines Donormoleküls um ein Proton beschreibt, gibt die Nucleophilie Auskunft über die Geschwindigkeit der Reaktion dieses Donors mit einem Elektrophil.

Starke Basen müssen nicht unbedingt auch starke Nucleophile sein.

In dem von PEARSON [217] aufgestellten Prinzip von harten und weichen Säuren und Basen (HSAB) wird die Nucleophilie eines Teilchens neben der Basizität auch von anderen Faktoren (z.B. Polarisierbarkeit, sterische Faktoren) bestimmt. Die Nucleophilie hängt von der relativen Wichtung des COULOMB- und des Grenzorbital-Terms ab:

$$\Delta E = - \underbrace{\frac{Q_{\text{Nucleophil}} - Q_{\text{Elektrophil}}}{\epsilon R}}_{\text{COULOMB-Term}} + \underbrace{\frac{-(2 C_{\text{Nucleophil}} C_{\text{Elektrophil}})^2}{E_{\text{HOMO}_{\text{Nu}}} - E_{\text{LUMO}_{\text{El}}}}}_{\text{Grenzorbital-Term}}$$

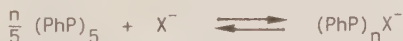
Die Nucleophilie wird demnach auch von der LUMO-Energie des Elektrophils bestimmt. So findet man mit den gleichen Nucleophilen gegen ein hartes Elektrophil (wie z.B. H^+) eine andere Abstufung wie gegenüber einem weichen Elektrophil (z.B. H_2O_2).

gegen H^+	$HO^- > CN^- > HS^- > Cl^- > Br^- > I^-$
gegen H_2O_2	$HS^- > I^- > CN^- > Br^- > Cl^- > HO^-$

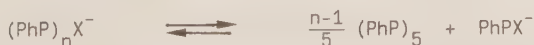
Beim hier untersuchten Abbau von $(PhP)_5$ stellt das Cyclophosphan nach der HSAB-Theorie ein weiches Elektrophil dar, das bevorzugt mit weichen Nucleophilen stabile Verbindungen bildet.

Für die hier in Betracht zu ziehenden Donoren gegenüber PhP läuft die Nucleophilie und Basizität parallel.

- Nucleophile, die mit $(PhP)_5$ keine Reaktion eingehen sind in der Regel neutrale Teilchen, die sowohl harte wie auch weiche Nucleophile darstellen (R_2NH , R_3P , ROH) oder einatomige Nucleophile ohne Möglichkeit zur Ladungsdelokalisierung (H^- , Cl^- , I^-).
- Die zweite Gruppe von Nucleophilen reagiert zwar mit $(PhP)_5$, führt aber zu länger-kettigen Abbauprodukten. Dazu gehören in der Regel harte Nucleophile (R_2N^- , RO^- , R_3C^-), die zu einem ausgeprägten Gleichgewicht führen, in dem das Monophosphid $PhPX^-$ nicht oder nur mit überschüssigem Nucleophil erreicht wird.



Die Natur der Nucleophile bestimmt nicht nur die allgemeine Tendenz nach rechts, sondern insbesondere die Beteiligung höhermolekularer Abbauglieder ($n > 1$)



- Von den untersuchten erfolgreichen Nucleophilen RO^- , R_2N^- , R^- , R_2P^- , R_3Si^- , R_3Sn^- , CN^- , R_2PO^- , $(RO)_2PO^-$, $(R_2N)_2PO^-$

bauen die rechts von Ph_3Sn^- stehenden das Cyclophosphan einheitlich zum Monophosphid PhPX^- ab. Höhermolekulare Phosphide werden nicht beobachtet. Die zu dieser Gruppe zählenden Teilchen sind in der Regel weiche Nucleophile.

Für eine Abstufung innerhalb dieser Gruppen kann eine nucleophile Verdrängungsreaktion nach dem Muster



Aufschluß geben (Versuch 137). Wie Tab. 46 zeigt, erweist sich das CN^- -Ion als ein Ligand, der am ersten verdrängt wird. Erwartungsgemäß vermögen solche Nucleophile, die sich bereits gegen $(\text{PhP})_5$ als unreaktiv erwiesen (R_3P , $(\text{CN})_2\text{P}^-$, $(\text{EtO})_2\text{PO}^-$) nicht, das Cyanid aus PhPCN^- zu verdrängen, obwohl nun die Energiebarriere für den Ringöffnungsschritt wegfällt.

Eine ähnliche Konkurrenzreaktion an einem Phosphid ist vom $\text{P}(\text{CN})_2^-$ bekannt, allerdings ohne qualitative Abstufung) [237].

Tab. 46: Verdrängung von Nu^1 durch Nu^2 in PhP-Nu^1 (THF, 25 °C, Molverhältnis $\text{Nu}^1 : \text{Nu}^2 = 1:1$). Die Zahl im Schema gibt an, zu wieviel Prozent die Ausgangsverbindung PhP-Nu^1 nach Einstellung des Gleichgewichtes noch vorliegt.

PhP-Nu^1	Nu^2	R_3P	$\text{P}(\text{CN})_2\text{M}$	$(\text{EtO})_2\text{POMa}$	$\text{Si}^t\text{Bu}_3\text{Na}$	Ph_2PSLi	$\text{HC}\equiv\text{Cl}$	CpNa	CNBu_4N	Ph_3SnLi	Ph_3SiLi	$(\text{EtO})_2\text{POM}$	Ph_2POMa	$(\text{NMe}_2)_2\text{POLi}$
PhP-CN^-	Bu_4N^+	100	100	100	100	b	b	b	—	0	0	0	0	0
PhP-SnPh_3	Li^+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	32	b	16	0
PhP-SiPh_3	Na^+	—	—	100	72	—	—	—	100	—	—	b	21	13
$\text{PhP-P}(\text{EtO})_2\text{O}^-$	M^a	—	—	—	—	—	—	—	—	88	—	—	5	—
$\text{PhP-PPh}_2\text{O}^-$	Na^+	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—	16
$\text{PhP-P}(\text{NMe}_2)_2\text{O}^-$	Li^+	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—	70	—

a) $\text{M}^+ = \text{Na}[\text{18-6}]^+$; b) Produkte, die man auch aus $(\text{PhP})_5$ und Nu^2 erhält

14. P₄S₃-Abbau mit Nucleophilen

14.1. Überblick über bekannte Reaktionen

Das Tetraphosphortrisulfid P₄S₃ kann mit gewissen Einschränkungen als Cyclophosphan R₃P₃ mit dem dreiwertigen Rest PS₃ anstelle von drei einwertigen Resten R angesprochen werden. Der basale P₃-Ring sollte ebenso wie (PhP)₅ nucleophil spaltbar sein.

Bekannt ist, daß sich der basale Ring oxidativ mit I₂ [466] und photochemisch mit Disulfiden spalten läßt [476].



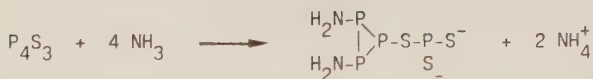
Mit mehr Disulfid wird P₄S₃ vollständig abgebaut.



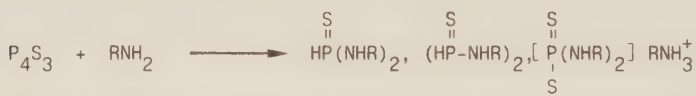
Der oxidative Abbau mit Polysulfiden führt unter P-S-Spaltung hauptsächlich zum Octathiotriphosphat(IV,III,IV) [P₃S₈]⁵⁻ und daneben weiter zu Thiodiphosphaten(IV) wie [P₂S₆]⁴⁻ und [P₂OS₅]⁴⁻ [467]. Auch im dreikernigen Pt-Komplex [Pt(μ-P₄S₃)(PPh₃)₃] [468] sowie im zweikernigen Ir-Komplex [Ir(μ-P₄S₃)(PPh₃)Cl(CO)]₂ [469] ist eine basale P-P-Bindung unter Addition ans Metall gelöst. Umsetzungen von P₄S₃ mit Basen wurden bislang nur wenige unter-
nommen. BEHRENS isolierte aus einer Reaktionslösung von P₄S₃ in flüssigem Ammoniak ein Salz der Zusammensetzung

(NH₄)₂[P₄S₃(NH₂)₂] [470]. Hierbei sollen durch Addition von NH₂⁻ an zwei basale Phosphoratome zwei der drei P-S-Bindungen ge-

spalten worden sein.



FLUCK fand beim P_4S_3 -Abbau mit primären Aminen RNH_2 ($\text{R} = \text{Me}$, Bzl , ^cHex) und mit Ammoniak als Produkte Amide niedriger Thiophosphorsäuren [471] und isolierte das Ammoniumsalz des Dithiophosphorsäurebisamids



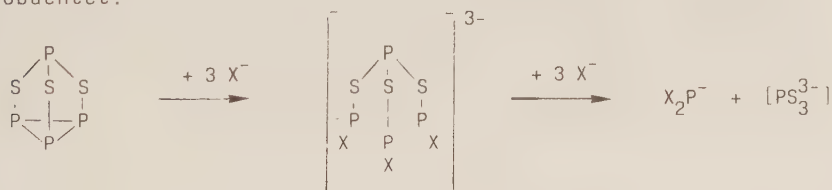
Unübersichtlich verläuft die Alkoholyse von P_4S_3 mit $^n\text{BuOH}$ in CS_2 , bei der eine Reihe Thiophosphite und -phosphate gefunden werden [472].



14.2. P₄S₃-Abbau mit Nucleophilen X⁻ : Darstellung von
Phosphiden des Typs X₂P⁻

Neutrale Phosphane R₃P (R = Ph, EtO, NMe₂) erweisen sich gegenüber P₄S₃ als unreaktiv (Versuch 138). Erst Anionen, die auch den (PhP)₅-Ring abbauen können, führen zu einer Reaktion mit P₄S₃.

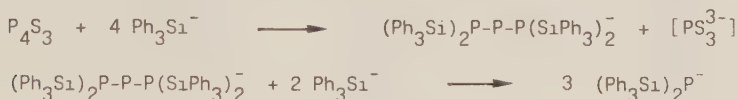
Werden P₄S₃ und Nucleophile X⁻ (s. Tab. 47) in THF im Verhältnis 1:3 zur Reaktion gebracht, so bleibt ein Teil des in THF mäßig löslichen P₄S₃ unumgesetzt. Erst bei einem Verhältnis von 1:6 reagiert P₄S₃ unter Bildung einer tiefrot gefärbten Lösung vollständig ab (Versuche 139 - 146). Es entstehen Phosphide des Typs X₂P⁻. Formal wird P₄S₃ dabei in PS₃³⁻ und drei P⁺ zerlegt; letztere werden von zwei Nucleophilanionen X⁻ zu X₂P⁻ komplexiert. Eine anzunehmende Zwischenstufe wird nicht beobachtet.



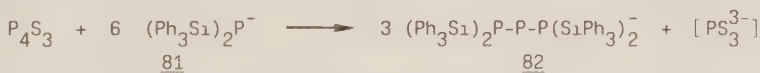
Mit diesem Ergebnis gleicht der nucleophile Abbau von P₄S₃ weniger dem des (PhP)₅-Ringes als vielmehr dem des weißen Phosphors [237]. Auch dort wird ein P⁺ herausgelöst und durch zwei nucleophile Teilchen stabilisiert. Die zweite negative Ladung wird auf ein Polyphosphid übertragen, so daß eine Disproportionierung des P₄-Moleküls resultiert. Im Falle von P₄S₃ findet sich der basale Phosphor im Phosphid X₂P⁻ wieder. Der Rest des Moleküls sollte dann als PS₃³⁻ die Ladung übernehmen.

Indes ist das Schicksal des apikalen Phosphors unklar. Die Existenzfähigkeit eines Trithiophosphits erscheint höchst unwahrscheinlich [473]. Außerdem würde PS_3^{3-} als stark nucleophiles Teilchen selbst an der Reaktion teilnehmen. Zwar haben EPHRAIM und STEIN ein Salz der Zusammensetzung $\text{Na}_3\text{PS}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ isoliert [474], doch liegt vermutlich ein Gemisch aus NaPH_2O_2 und NaHS vor [473]. Im protischen Milieu sollte PS_3^{3-} zumindest sofort ein Wasserstoffion zu HPS_3^{2-} aufnehmen ($\delta^{31}\text{P} = 41.7$ [475]). Neben dem Signal für X_2P^- findet man im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung im Falle von $\text{X} = \text{CN}^-$ und R_2PO^- (Versuch 139 und 143) nur ein weiteres Signal (das ca. 10 % Anteil an der Gesamtsignalintensität besitzt) und eine Verschiebung von $\delta = 54$ ($\text{X} = \text{CN}$), $\delta = 56$ ($\text{X} = \text{Ph}_2\text{PO}$) oder $\delta = 59$ (R_2PO , $\text{R} = \text{EtO}$, NMe) aufweist. Für den Fall $\text{X} = \text{R}_2\text{PO}$ würde dieser Befund mit der Schwefelung des Nucleophils übereinstimmen ($\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{O}^-$: $\delta = 56$ für $\text{R} = \text{Ph}$, EtO). Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ist das Signal von Ph_3SnS^- ($\delta^{119}\text{Sn} = -33$) zu beobachten (Versuch 146).

Während der Abbau von P_4S_3 in der Regel zu Phosphiden des Typs X_2P^- führt, zeigt die Reaktion mit Ph_3Si^- ein abweichendes Verhalten. Neben dem erwarteten Bis(triphenylsilyl)phosphid 81 findet sich im ^{31}P -NMR-Spektrum das A_2M -Spinsystem von $[(Ph_3Si)_2P]_2P^-$ 82. Dieses Phosphid könnte eine Zwischenstufe beim Kettenabbau sein:



oder sekundär dadurch entstehen, daß das primär gebildete Phosphid 81 noch nucleophil genug ist, um selbst wieder das P_4S_3 -Molekül anzugreifen.



Der experimentelle Befund spricht gegen die erste Möglichkeit. Bei unterschüssig zugegebenem Nucleophil ($P_4S_3 : Ph_3Si^- = 1:3$) entsteht nämlich zunächst nur 81. Erst bei stöchiometrischer (1:6) oder überschüssiger (1:10) Zugabe bildet sich neben 81 auch 82 (Versuch 145b).

Entsprechend gebaute Phosphide fand FRITZ bei der Metallierung der Wasserstoffverbindung $(Me_3Si)_2P-PH-P(SiMe_3)_2$ oder bei der P-Si-Spaltung mit BuLi in $P(SiMe_3)_3$ [477].

Die übrigen beim P_4S_3 -Abbau entstehenden Phosphide X_2P^- wurden auch auf anderen Wegen synthetisiert (durch nucleophilen Abbau von P_4 mit X^- [237] bzw. durch Reduktion von PX_3 mit R_2PO^- [223,478] oder mit BuLi [310,477]).

Tab. 47: ^{31}P -NMR-Parameter der Phosphide X_2P^- aus der Umsetzung $\text{P}_4\text{S}_3 + 6 \text{X}^-$
(THF, 25 °C, J in Hz)

X	M	$\delta\text{P}_{\text{zentral}}$	$\delta\text{P}_{\text{X}}$	J_{PX}
<u>75x</u> CN	K [18-6]	-189.7		
<u>75z</u> CN	Bu_4N	-192.8		
<u>76</u> $\text{MePh}_2\text{CN}_3\text{P}^{\text{a}}$	MgBr	-154.4	91.8	449.2
<u>77</u> Ph_2P	Li	-102.6	12.3	331.5
<u>78x</u> Ph_2PO	Na	-126.8	58.8	402.0
<u>78y</u> Ph_2PO	Li	-116.3	55.6	398.2
<u>79</u> $(\text{EtO})_2\text{PO}$	Na	-189.3	69.2	411.7
<u>80</u> $(\text{NMe}_2)_2\text{PO}$	Li	-198.3	75.4	411.4
<u>81x</u> Ph_3Si	Na	-320.6		
<u>81y</u> Ph_3Si	Li	-319.8	- 0.5 ^e	61.6 ^f
<u>82x</u> $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{P}$	Na	-165.5	-212.2	197.7
<u>82y</u> $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{P}$	Li	-164.7	-237.4	174.8
<u>83</u> Ph_3Sn	Li	-366.2	- 4.1 ^b	1525.5 ^c 1458.3 ^d

a: 2-Methyl-3.5-diphenyl-1.2.4.3-triazaphospholyl-3-

b: $\delta^{119}\text{Sn}$; c: $J_{\text{P}^{119}\text{Sn}}$; d: $J_{\text{P}^{117}\text{Sn}}$; e: $\delta^{29}\text{Si}$; f: $J_{\text{P}^{29}\text{Si}}$

In Tab. 48 wird der Umsetzungsgrad beim nucleophilen Abbau von P_4S_3 und P_4 verglichen. Die sich ergebende Reaktivitätsabstufung der Nucleophile ist in beiden Fällen vergleichbar. Neutrale Phosphane belassen beide Verbindungen unumgesetzt. Ebenso zeigt Ph_2PNPhNa bei Raumtemperatur keine Reaktivität (Versuch 140). Mit Ph_2PLi ist in beiden Fällen die Bildung von $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{PLi}$ 77 der Oxidation zu $\text{Ph}_2\text{P-PPh}_2$ untergeordnet (Versuch 142), während Ph_2PSNa auf anderen Wegen abreagiert, ohne ein X_2P^- zu erzeugen (Versuch 144).

Tab. 48: Vergleich des Umsetzungsgrades zwischen P_4S_3 und X^- bzw. zwischen P_4 und X^- zu X_2P^- .

Spalte A: Molverhältnis $P_4S_3 : X^-$ bzw. $P_4 : X^-$ als 1:n

Spalte B: Umsetzungsgrad als Anteil des eingesetzten X^- in X_2P^- (in %)

t = Reaktionszeit in d, T = Reaktionstemperatur in °C

X	M	P_4S_3			T	LM	P_4			T	LM
		A	B	t			A	B	t		
CN	K	3	0	7	25	THF	4	0	1	80	TG
		6	0	7	25	THF	1	0	1	62	THF
CN	K[18-6]	6	14	7	25	THF	0.5	42	7	62	THF
							0.5	9	1	62	THF
							0.5	79	1	65	CH ₃ CN
CN	Bu ₄ N	6	90	1	25	THF	0.5	95	1	65	CH ₃ CN
							0.25	100	1	62	THF
Ph ₂ PNPh	Na	6	0	1	25	Bzl	4	0	1	25	Bzl/T
							4	50	1	60	Bzl/T
(EtO) ₂ PO	Na	6	99	1	25	THF	0.62	100	1	62	THF
Ph ₂ PO	Na	6	87	1	25	THF	1	100	1	62	THF
							2.4	21	1	25	THF
Ph ₂ PO	Li	6	50	1	25	THF	4	50	1	25	THF/H
		6	72	1	25	THF/T	0.83	100	1	60	THF/H
		8	71	1	25	THF					
(NMe ₂) ₂ PO	Li	6	50	1	25	THF	4	10	1	25	THF
Ph ₂ P	Li	6	13	1	25	THF	3	30	1	25	THF
							6	20	1	25	THF
Ph ₃ Sn	Li	6	24	1	25	THF	4	60	1	62	THF
Ph ₂ PS	Na	6	0	1	25	THF	4	0	1	62	THF

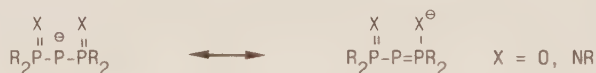
LM: TG = Tetraglyme; T = Tetramethylethylendiamin; H = n-Hexan

Tab. 49: ^{31}P -NMR-Parameter von $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{PM}$ und von $[(\text{R}_3\text{Si})_2\text{P}]_2\text{PM}$ (THF, 25 °C)
 P_X bezeichnet den silylgruppentragenden Phosphor, J in Hz

		δP_A	δP_X	J_{AX}	Lit.
<u>81x</u>	$(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{PNa}$		-320.6		
<u>81y</u>	$(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{PLi}$		-319.8		
	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{PLi}$		-301		[477]
<u>82x</u>	$[(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{P}]_2\text{PNa}$	-165.5	-212.2	197.7	
<u>82y</u>	$[(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{P}]_2\text{PLi}$	-164.7	-237.4	174.8	
	$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{P}]_2\text{PLi}$	-218.0	-187.0	255.5	[477]

14.3. ^{31}P -NMR-Spektren

76 bis 80 zeigen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein A_2M -Spinsystem mit einer direkten P-P-Bindung (s. Abb. 59). Die J_{PP} -Werte mit 400 bis 450 Hz kennzeichnen Substituenten X, die zur Rückbindung fähig sind:



In den Fällen, wo diese Möglichkeit zur Ladungsdelokalisierung nicht gegeben ist, geht die Größe für J_{PP} stark zurück (für 77: $\text{J}_{\text{PP}} = 331$ Hz; für 82x bzw 82y: $\text{J}_{\text{PP}} = 198$ Hz bzw. 175 Hz). Ähnliches ist bereits bei den Phosphiden $\text{PhP-PR}_2\text{O}^-$ (28 bis 31) (s. Abschnitt 9.) beobachtet worden.

Das ^{31}P -NMR-Signal von $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{PLi}$ 83 zeigt ^{117}Sn - und ^{119}Sn -Satelliten (s. Tab. 47). Die Größe der P-Sn-Kopplung ist typisch für einen phosphidischen Phosphor. Die Satellitenpaare besitzen eine Intensität von 15.2 % für ^{119}Sn bzw. 13.9 % für ^{117}Sn der Gesamtintensität, was ungefähr der doppelten natürlichen Häufigkeit für ^{119}Sn (8.58 %) bzw. von ^{117}Sn (7.61 %)

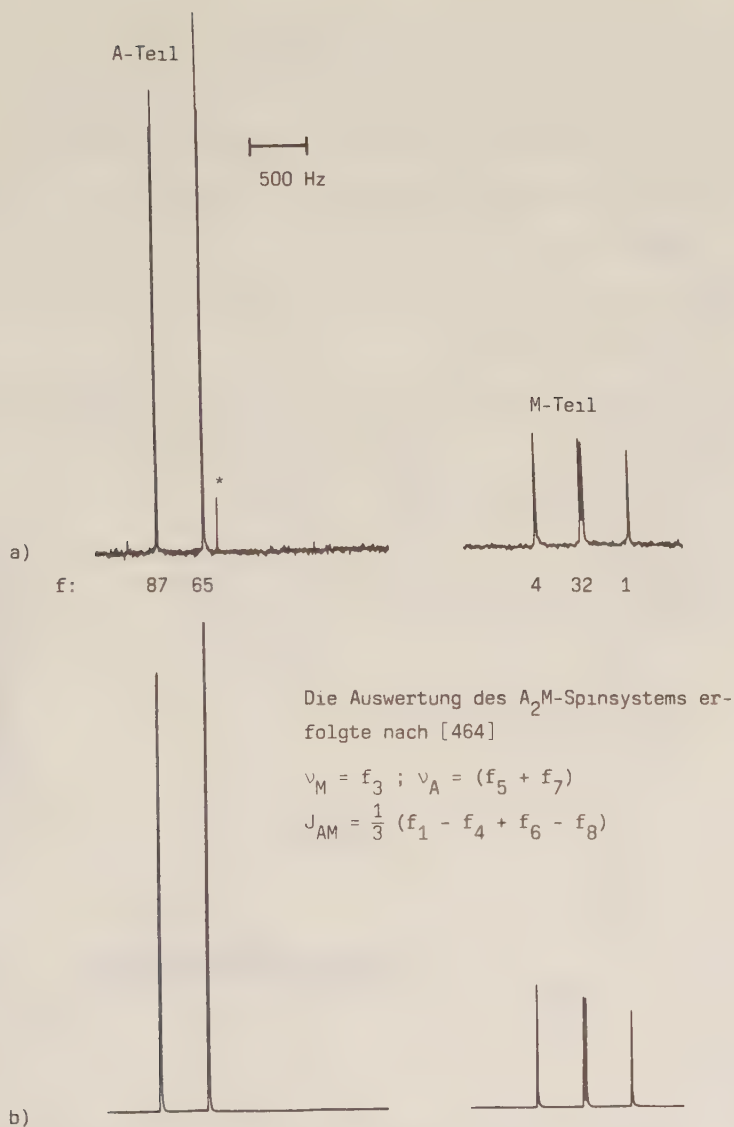


Abb. 59: Experimentelles $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (THF, 25 °C) (a) und das durch Simulation [403] erhaltene (b) Spektrum von ^{79} (*) = Nebenprodukt; A- und M-Teil stammen aus verschiedenen Spektren der gleichen Probe, das Intensitätsverhältnis ist somit willkürlich.

entspricht und somit die Nachbarschaft von zwei Ph_3Sn -Gruppen pro Phosphoratom belegt (s. Tab. 50). Bei hoher Verstärkung des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums werden weitere Satellitenlinien sichtbar. Sie entstehen durch Kopplung von ^{119}Sn und ^{117}Sn , s. folgende Tabelle 50 bzw. Abb. 60.

Tab.50: Aufspaltungsmuster des ^{31}P -NMR-Signals von 83 durch die P-Sn-Kopplung

Kombinationsmöglichkeiten	Berechnete Intensität	Zuordnung (f)
118-P-118	$83.81 \cdot 83.81 = 70.2 \%$	H
118-P-117 117-P-118	$83.81 \cdot 7.61 \cdot 2 = 12.8 \%$	1, 2
118-P-119 119-P-118	$83.81 \cdot 8.58 \cdot 2 = 14.4 \%$	3, 4
117-P-117	$7.61 \cdot 7.61 = 0.6 \%$	5, 6 (7, 8)
119-P-119	$8.58 \cdot 8.58 = 0.7 \%$	9, 10 (11, 12)
119-P-117 117-P-119	$7.61 \cdot 8.58 \cdot 2 = 1.3 \%$	13, 14 (15, 16)

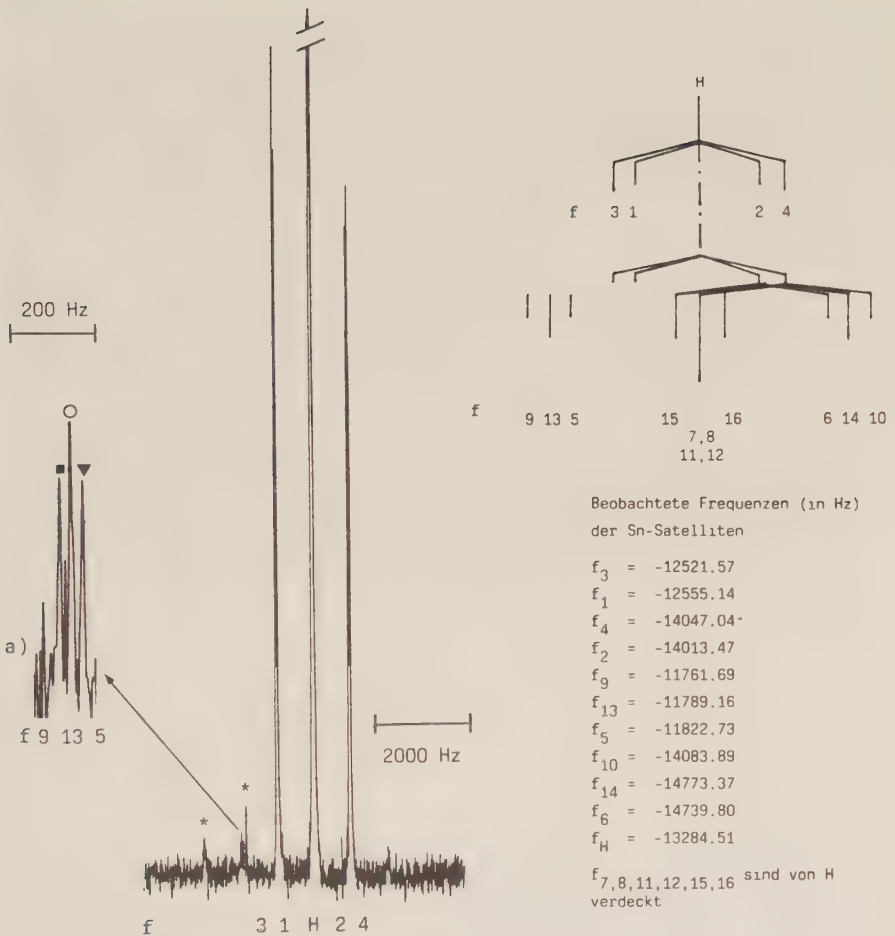


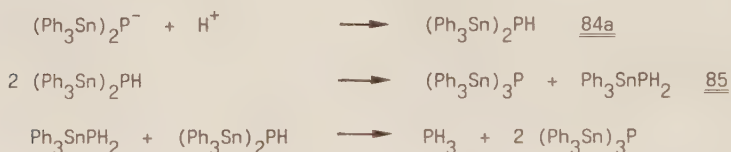
Abb.60: Experimentelles $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (THF, 25 °C) von 83

a) Abbildung der Linien aus der Kopplung $J_{\text{P}^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn}}$ (■),
 $J_{\text{P}^{119}\text{Sn}^{117}\text{Sn}}$ (○) und $J_{\text{P}^{117}\text{Sn}^{117}\text{Sn}}$ (▼).

(*) = Verunreinigung

14.4. Umsetzung von 83 mit Elektrophilen

Als Elektrophile wurden bislang mit dem Bis(triphenylstannyl)phosphid 83 nur Ph_3GeBr und Ph_3PbCl umgesetzt [310]. Bei der Protonierung von 83 mit CF_3COOH entsteht das Bis(triphenylstannyl)phosphan 84a nur neben anderen Produkten (Versuch 147).



Mit Alkylhalogeniden RX (MeI , EtBr , BzlBr) erhält man Bis(triphenylstannyl)phosphane 84b, c, d nebenproduktfrei (Versuch 148). Mit Ph_3SnCl schließlich bildet sich $(\text{Ph}_3\text{Sn})_3\text{P}$ (Versuch 149).



Zum Bis(triphenylstannyl)phenylphosphan $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{PPh}$ gelangte SCHUMANN direkt durch Umsetzung von PhPH_2 mit Ph_3SnCl [310].

Tab. 51: ^{31}P -NMR-Daten der Stannylphosphane $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{PR}$ und Ph_3SnPH_2 85
(J in Hz)

	R	$\delta^{31}\text{P}$	$J_{\text{P}^{117}\text{Sn}}$	$J_{\text{P}^{119}\text{Sn}}$	J_{PH}	LM	Lit.
<u>84a</u>	H	-316.5	691.0	739.5	162.7	THF	
<u>84b</u>	Me	-216.5	801.5	838.6		THF	
<u>84c</u>	Et	-185.0	802.4	840.0		THF	
		-184.1	807.0	844.7		C_6H_6	
<u>84d</u>	Bzl	-175.8	825.7	864.4		THF	
	Ph	-163	a)			C_6H_6	[310,315]
<u>84e</u>	Ph_3Sn	-326.8	838.7	876.6		THF	
		-323.0	a)			C_6H_6	[30,315]
<u>85</u>		-216.5	510.0	525.5	173.8		

a) in Lit. nicht angegeben

Für R = Ph_3Ge und Ph_3Pb wurden keine ^{31}P -NMR-Daten in [310] angegeben.

15. Experimenteller Teil

15.1. Allgemeines

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Die Glasgeräte wurden bei 100 °C ausgeheizt, evakuiert und mit Reinstargon gefüllt. Das Reinstargon wurde durch Überleiten von Spezialargon der Firma LINDE über einen Chrom(II)-Kontakt vom Restsauerstoff befreit.

THF, Dioxan und Monoglyme wurden durch Rückflußkochen über Natrium/Benzophenon (bis zur Blaufärbung) absolutiert und anschließend destilliert. Acetonitril wurde 24 h über P_2O_5 gerückflußt, destilliert und über Molekularsieb ($3 \text{ \AA}$) aufbewahrt, n-Hexan wurde über CaH_2 gerückflußt und anschließend destilliert. Alle übrigen Lösungsmittel wurden über eine Molekularsiebsäule ($4 \text{ \AA}$) absolutiert. [18]Krone-6 wurde in Ether gelöst, über Nacht über Molekularsieb ($4 \text{ \AA}$) getrocknet, das Lösungsmittel vollständig entfernt und im HV getrocknet.

Die C, H und N-Werte wurden durch Verbrennungsanalyse ermittelt. Die Schmelzpunkte wurden im zugeschmolzenen Röhrchen bestimmt und wurden nicht korrigiert.

Die IR-Spektren wurden als Nujol-Hostaflon-Suspension am PERKIN-ELMER 325 IR-Gitterspektrometer aufgenommen.

Die ^{31}P -, ^{77}Se -, ^{29}Si - und ^{119}Sn -NMR-Spektren wurden am VARIAN-80-A-Spekrometer, die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren am JEOL-FX-90-Spektrometer aufgenommen. Das ^1H -NMR-Spektrum von 59 wurde am BRUKER-360 MHz-Gerät des Instituts für Pharmazie gemessen.

Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf 85 %ige H_3PO_4 ,

Me_2S , SnMe_4 (extern) oder TMS (intern) und sind mit positivem Vorzeichen zu tiefem Feld angegeben.

Aus den Integralen der ^{31}P -NMR-Spektren wurden die Anteile der Produkte (in %) am Gesamtphosphor errechnet.

Die Angabe $J < 1.0 \text{ Hz}$ bedeutet $J \neq 0$, aber nicht auflösbar.

Für das Aufspaltungsmuster wurden folgende Abkürzungen verwendet:

s	Singulett	dd	Dublett aus Dublett
d	Dublett	dt	Dublett aus Triplett
t	Triplett	dq ₁	Dublett aus Quintett
q	Quartett	tdd	Triplett aus dd
pt	Pseudotriplett	qdd	Quartett aus dd
q ₁	Quintett	qt	Quartett aus Triplett
m	Multiplet	dtr	Dublett aus jeweils 13 Linien

Zur Erzeugung von Ozon wurde ein Ozon-Generator FISCHER-OZ II verwendet.

Säulenchromatographie: Eine Chromatographiesäule (30 cm lang, 16 mm Durchmesser, 100 ml Vorratsbehälter, evakuierbar) wurde mit Al_2O_3 (MERCK, Al_2O_3 neutral 90) gefüllt, mit einem Heizband umwickelt und 3 d im Hochvakuum (besser als $2 \cdot 10^{-5}$ Torr) ausgeheizt. Dann wurde mit Reinstargon belüftet, das Aluminiumoxid in die Vorratskugel geschüttelt und mit 50 ml CH_3CN aufgeschlämmt. Dann kippte man die Suspension nach kräftigem Aufschütteln unter leichtem Schwenken blasenfrei in die Säule zurück. Nachdem sich Al_2O_3 abgesetzt hatte wurde die einkonzentrierte Lösung der zu reinigenden Substanz vorsichtig mit einer langen Spritzennadel auf die Al_2O_3 -Oberfläche gebracht. Unter ständigem Argondruck wurden Fraktionen in 30 ml-Portionen aufgefangen, eingeeengt und ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht.

15. 2. Ausgangsverbindungen

Alle hier nicht beschriebenen Ausgangsverbindungen standen entweder aus der Chemikaliensammlung zur Verfügung oder wurden käuflich erworben. Soweit erforderlich, wurden Flüssigkeiten frisch destilliert und über Molekularsieb getrocknet. Feststoffe wurden vor der Verwendung im HV getrocknet.

Pentaphenylcyclopentaphosphan [80]

In einem 1l-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler, Ölblubberer und Gaseinleitung wurden 13.5 g (0.56 mol) Magnesiumspäne in 500 ml THF vorgelegt. Unter kräftigem Rühren gab man 75.3 ml (0.56 mol) PhPCl_2 anfangs tropfenweise innerhalb 1 h zu. Die Zutropfrate wurde so bemessen, daß das Lösungsmittel ständig am Sieden blieb. Nach Zugabe von ca. 40 ml PhPCl_2 trübte sich die Lösung durch ausfallendes MgCl_2 . Die Suspension wurde nach beendetem Zutropfen 1 h unter Rühren zum Rückfluß erhitzt und nach dem Abkühlen langsam mit gerade soviel Wasser versetzt (maximal 250 ml), um das MgCl_2 aufzulösen. Die obere organische Phase wurde abgetrennt, über Na_2SO_4 getrocknet und auf ein Viertel des ursprünglichen Volumens eingeeengt. Aus der Lösung fiel dabei ein weißes Pulver aus, das abgefrittet und im Ölpumpenvakuum getrocknet wurde. Weiteres Einengen des Filtrates führte zu einer zweiten (weniger reinen) Fraktion. Ausbeute 1. Fällung: 36.6 g, Ausbeute 2. Fällung 2 g, Gesamtausbeute: 38.6 g (71.5 mmol, 64 %); löslich THF, CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CS_2 .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): $\delta = -5.4$ (m, $(\text{PhP})_5$, 93 %); $\delta = -22.1$ (s, $(\text{PhP})_6$, 2 %); $\delta = -48.2$ (s, $(\text{PhP})_4$, 5 %);

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF, -74°C): $\delta = -10.1$ (scharfes Singulett, $(\text{PhP})_5$); $\delta = -24$ (s, $(\text{PhP})_6$); $\delta = -48.0$ (s, $(\text{PhP})_4$) ([117]: $\delta = -9.8$ $(\text{PhP})_5$)

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 7.3$ und 7.8 (m)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_8 -THF): $\delta = 128.7$ (m), $\delta = 133.7$ (m)

Länger (über einige Monate) aufbewahrte Proben zeigten eine Oxidation zu $\text{PhPH}(\text{O})\text{OH}$ ($\delta^{31}\text{P}$: 20.1) und zu $\text{PhPO}(\text{OH})_2$ ($\delta^{31}\text{P}$: 18.5) und wurden zur Reinigung aus CS_2/EtOH umkristallisiert.

Diphenylphosphanoxid [282]

In einem 1l-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Gaseinleitung wurden 12.0 g (0.49 mol) Magnesiumdrehspäne in 100 ml Ether vorgelegt. Unter Rühren tropfte man 68.4 g (0.44 mol) Brombenzol in 100 ml Ether vorsichtig zu. Durch leichtes Erwärmen mit einem Fön konnte die Reaktion nach Zugabe von maximal 25 ml Brombenzollösung gestartet werden. Weitere dosierte Zugabe und Eiskühlung hielt die Lösung gerade am Sieden, anschließend wurde 15 min auf dem Wasserbad erhitzt. Bei 5 °C tropfte man dann 20.0 g (0.14 mol) Diethylphosphit in 100 ml Ether unter Rühren so langsam zu, daß die Lösung leicht siedete. Nach beendeter Zugabe wurde sie für weitere 15 min erneut zum Rückfluß erhitzt. Dann kühlte man auf 0°C ab, versetzte unter kräftigem Rühren vorsichtig mit 200 ml 10 %iger Salzsäure und dann mit 200 ml Wasser. Unter Argonatmosphäre wurde die untere wässrige Phase abgetrennt und die gelb gefärbte Etherphase viermal mit je 100 ml 2 %iger Salzsäure ausgeschüttelt. Die gesammelten wässrigen Phasen vereinigte man mit der anfangs abgetrennten Wasserphase und schüttelte neunmal mit je 50 ml Benzol aus. Die Benzolextrakte wurden über Nacht mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abziehen des Benzols blieb ein farbloses Öl zurück, das mit 9 ml Ether in einem 100 ml Schlenkkolben überführt wurde. Bei -75 °C kristallisierten weiße Nadeln aus. Nach dem Abgießen des Ethers verfestigte sich das Öl im Ölpumpenvakuum. Man erhielt 13.2 g (6,5 mmol, 47 %, lit. 48 %) kristallines Diphenylphosphanoxid.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): $\delta = 17.8$, daneben $\delta = 25.0$ (1 %, Ph_3PO);

^{31}P -NMR (THF): $\delta = 17.8$ (d, $J_{\text{PH}} = 478.1$ Hz)

Bis(dimethylamino)phosphit [283,284]

In einem 250 ml-Zweihalskolben mit Schlenkansatz, Rückflußkühler und Tropftrichter wurden 35.8 ml (200 mmol) Tris(dimethylamino)phosphan in 40 ml THF vorgelegt und tropfenweise mit 3.6 ml (200 ml Wasser) in 40 ml THF versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde die Lösung erhitzt, wobei Dimethylamin entwich. Nach 3 h war die Gasentwicklung beendet. Es wurden weitere 3 h zum Rückfluß er-

hitzt, wobei sich eine braunrote, schwerere Phase abschied. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum weitgehend abgezogen und die hellbraun gefärbte Restlösung bei 4.5 - 1.0 Torr (Ölpumpe mit Gasballast) sofort destilliert. Dabei sollte die Ölbadtemperatur 90 °C nicht überschreiten, da sonst Zersetzung zu schwarzen, teerartigen Produkten eintrat. Ausbeute: 16.5 g (121.3 mmol, 61 %).

^{31}P -NMR (o. LM): $\delta = 22.9$ (d aus tr, $^1J_{\text{PH}} = 567.1$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 10.8$ Hz)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (o. LM): $\delta = 34.2$ (d, $J_{\text{PNC}} = 5.8$ Hz)

^1H -NMR (o. LM): $\delta = 2.55$ (d, $J_{\text{PNCH}} = 10.9$ Hz, 12 H, NMe_2);
 $\delta = 6.5$ (d, $J_{\text{PH}} = 567.2$ Hz, 1 H, PH)

Methanphosphonigsäureisobutylester wurde als Spende der KNAPSACK GmbH erhalten und über Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt.

Bis(diphenylphosphino)amin (Tetraphenyldiphosphazan) [285,286]

In einem 250 ml Zweihalskolben mit Schlenkansatz, Rückflußkühler und Tropftrichter wurden 11.1 g (52.0 mmol) Ph_2PCl in 50 ml Toluol gelöst und innerhalb von 20 min unter Rühren in eine 80 °C heiße Lösung von 4.2 g (26.0 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ in 20 ml Toluol zugegeben. Aus der Reaktionslösung wurde unmittelbar unter Erhitzen auf 90 °C und Rühren innerhalb einer Stunde das Trimethylchlorsilan, dann bis 110 °C das Toluol abdestilliert. Nach dem Abkühlen auf 0 °C bildete sich ein Niederschlag, der abgefritet, dreimal mit 10 ml Toluol und zweimal mit 10 ml Petrolether gewaschen wurde. Nach dem Trocknen und Umkristallisieren aus heißem Toluol erhielt man 4.8 g (12.4 mmol, 48 %) Bis(diphenylphosphino)amin als weißes Pulver, Schmp. 149 - 150 °C, Lit. [286] 149 - 151 °C.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 42.8$; ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.4$ und 7.0 (m, 20 H, Phenyl), $\delta = 3.1$ (s, breit, 1 H, NH)

Diphenylphosphinoanilin [287]

Eine Lösung von 36.4 ml (0.4 mol) frisch destilliertem (34 °C/3 Torr) Anilin in 20 ml Benzol wurde bei 0 °C langsam zu einer

Lösung von 35.9 ml (0.2 mol) Ph_2PCl in 40 ml Benzol getropft. Es bildete sich sofort ein weißer Niederschlag. Nach 1 h wurde die Zugabe beendet und man ließ die Lösung unter Rühren über Nacht auftauen. Das Anilinhydrochlorid wurde abgefrittet und mit wenig Benzol nachgewaschen. Die farblose benzolische Lösung wurde eingengt und mit 200 ml Hexan überschichtet. Nach 3 d bildeten sich hellgelbe Nadeln von Ph_2PNHPh , die abgetrennt und im HV getrocknet wurden. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6H_6): $\delta = 27.8$

Phenyldithiophosphonsäureanhydrid [101,288]

a) 500 mg (0.9 mmol) $(\text{PhP})_5$ wurden in 5 ml Toluol gelöst und mit 300 mg (9.4 mmol) Schwefel zum Rückfluß erhitzt. Beim Erkalten schieden sich aus der klaren gelben Lösung hellgelbe Kristalle von $(\text{PhPS}_2)_2$ ab, Ausbeute: 646 mg (1.9 mmol, 81 %).

b) 19.7 g (0.1 mmol) $\text{PhP}(\text{S})\text{Cl}_2$ wurden in einem 100 ml Weithalskolben mit Schlenkansatz und Gaseinleitungsrohr auf 170°C erhitzt und 2 h mit H_2S -Gas (1 Blase pro 2 sec) versetzt. Nach dem Abkühlen der zunehmend gelber werdenden Lösung kristallisierten hellgelbe Nadeln aus, die abgefrittet, mit CCl_4 gewaschen und im HV getrocknet wurden, Ausbeute: 8.5 g (24.6 mmol, 55 %); schlecht löslich in allen gängigen Lösungsmitteln.

N,N-dimethylcarbonsäureamide [388]

In einem 500 ml Schlenkkolben mit Rückflußkühler wurden in 250 ml dest. Wasser 31.8 g (300 mmol) Natriumcarbonat gelöst, mit 25.5 ml (200 mmol) einer 40 %igen wässrigen Dimethylaminlösung und (im Falle vom Benzamid zur Katalyse) mit 2 ml DMF versetzt. Unter Rühren wurden 200 mmol Carbonsäurechlorid zugegeben, worauf sich die Lösung erwärmte. Nach Beendigung der Zugabe wurde t min auf 60°C erhitzt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur über Nacht gerührt. Dann wurde die Lösung dreimal mit 70 ml Ether ausgeschüttelt. Die gesammelten Etherphasen wurden über MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und der ölige Rückstand im HV von letzten Lösungsmittelresten befreit. Durch Abkühlen auf -20°C und Schütteln konnte das ölige Produkt im Falle von Benzamid zur Kristallisation gebracht werden (s. Schema).

N,N-dimethylcarbonsäureamidchloride [387]

In einem 250 ml Zweihalskolben mit Tropftrichter und Schlenk-ansatz (wenn nötig mit Rückflußkühler) wurden n mmol Säureamid in x ml Lösungsmittel gelöst und unter Rückfluß bei T (°C) mit n mmol Oxalylchlorid tropfenweise versetzt. Es entwickelte sich ein Gas (CO, CO₂) und das Säureamidchlorid fiel als farbloser Niederschlag aus. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wurde abgefrittet, zweimal mit Ether gewaschen und das Pulver im HV getrocknet. Die stark hygroskopischen Substanzen wurden unter Luft-ausschluß aufbewahrt (s. Schema).

Schema: Experimentelle Daten für die Darstellung der Säureamide und Säureamidchloride

Säureamid(chlorid)	Ausbeute in g (in %)	n mmol Säure- chlorid (ml/g)	n mmol Säure- amid (ml/g)	Lsgm./ml	t/T (min/ °C)
Me(NMe ₂)C=O	siehe Angaben in Literatur [388]				
^t Bu(NMe ₂)C=O ^a	13.5 (52)	200.0 (22.0 g)	————	H ₂ O/250	5/60
Ph(NMe ₂)C=O ^b	24.4 (82)	200.0 (23.2 ml)	————	H ₂ O/250	30/60
H(NMe ₂)CCl ⁺ Cl ⁻	15.1 (84)	148.0 (12.6 ml)	148.0 (11.4)	Et ₂ O/250	15/0
^t Bu(NMe ₂)CCl ⁺ Cl ⁻	6.9 (72)	52.2 (4.5 ml)	52.2 (6.7 g)	Et ₂ O/60	30/25
Ph(NMe ₂)CCl ⁺ Cl ⁻	11.3 (87)	63.0 (5.4 ml)	63.0 (9.4 g)	Et ₂ O/250	30/25
(NMe ₂) ₂ CCl ⁺ Cl ⁻	13.0 (76)	100.0 (8.6 ml)	100.0 (12.0)	Et ₂ O/100	20/0
(CH ₂ NMe ₂) ₂ CCl ⁺ Cl ⁻	5.8 (69)	50.0 (4.25 ml)	50.0 (5.4)	Toluol/50	720/85
(4-NMe ₂ -C ₆ H ₄) ₂ CCl ₂ ^c	7.5 (89)	26.1 (2.2 ml)	26.1 (7.0 g)	C ₆ H ₆ /300	60/25

a: Etherphasen wurden mit 75 ml Wasser extrahiert

b: Benzamid schied sich nach dem Erhitzen als ölige Phase ab

c: fiel als schwarzblaues Pulver an

Schema: ^1H -NMR-Daten der Säureamide und Säureamidchloride

Säureamid(chlorid)	Lsgm.	δ ^1H
$t\text{Bu}(\text{NMe}_2)\text{C}=\text{O}$	d_6 -Aceton	1.26 (s, 9 H, Me); 3.01 (s, 6 H, NMe)
$\text{Ph}(\text{NMe}_2)\text{C}=\text{O}$	C_6D_6	2.60 (s, 6 H, NMe); 7.20 (m, 5 H, Phenyl)
$\text{H}(\text{NMe}_2)\text{CCl}^+ \text{Cl}^-$	CD_3CN	3.70 (s, br., 6 H, NMe); 11.0 (s, 1 H, CH)
$t\text{Bu}(\text{NMe}_2)\text{CCl}^+ \text{Cl}^-$	CD_3CN	1.49 (s, 9 H, Me); 3.85 (s, 6 H, NMe)
$\text{Ph}(\text{NMe}_2)\text{CCl}^+ \text{Cl}^-$	CD_3CN	3.76 (s, br., 3 H, NMe); 3.89 (s, br., 3 H, NMe); 7.4 - 9.0 (m, 5 H, Phenyl)
$(\text{NMe}_2)_2\text{CCl}^+ \text{Cl}^-$	CDCl_3	3.56 (s, NMe)
$(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CCl}^+ \text{Cl}^-$	CD_3CN	3.12 (s, 6 H, NMe); 4.0 (s, 4 H, CH_2)

Quadratsäuredichlorid wurde aus Quadratsäure und Thionylchlorid in DMF dargestellt [389]

O-Ethyl-essigsäuredimethylamid-tetrafluoroborat

In einem 100 ml Schlenk Kolben gab man zu 4.63 ml (50 mmol) $\text{MeC}(\text{O})\text{NMe}_2$ in 20 ml Ether 9.5 g (50 mmol) $\text{EtO}_3^+ \text{BF}_4^-$ ("MEERWEIN-Salz") zu und rührte über Nacht. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile verblieb ein farbloser, zähflüssiger Rückstand, der nach dreitägigem Trocknen im HV honigartig verfestigte. Ausbeute: 7.3 g (36 mmol, 72 %). ^1H -NMR (CD_3CN): δ = 1.35 (t, 3 H, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.1 Hz, Me); δ = 2.38 (s, 3 H, C^+-Me); δ = 3.25 (s, 3 H, NMe); δ = 4.44 (q, 2 H, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.1 Hz, CH_2).

Phenylisonitril [390]

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr wurden 13.1 g (50 mmol) Ph_3P in 50 ml abs. Benzol vorgelegt und unter Eiskühlung tropfenweise mit 8.0 g (50 mmol) Brom versetzt. Es entstand ein fest an der Gefäßwand haftender, blaßgelber Niederschlag, der sich nach Zugabe von 10.1 g (100 mmol) Triethylamin (in wenig Benzol) und Erwärmen auf Raumtemperatur wieder ablöste. Anschließend wurden zu der Suspension 6.1 g (50 mmol) N-Phenylformamid in 12 ml abs. Benzol zugegeben und 15 min unter Rückfluß gekocht. Die hierbei entstandene zähe Masse färbte sich beim Stehen über Nacht graubraun. Nach dem

Abdestillieren des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum (max. Badtemperatur: 50 °C) wurde der braune Rückstand in 125 ml abs. Ether digeriert, abgefrittet und das bräunlich gefärbte Filtrat im Wasserstrahlvakuum vom Ether befreit. Nach der Fraktionierung (Sdp. 50 - 70 °C) erhielt man eine gelbliche Flüssigkeit, die sich innerhalb von 30 min nach blaugrün verfärbte, Ausbeute: 2.45 g (24 mmol, 48 %; [388]: 52 %).

Bis(diethylamino)acetylen

- a) Lithiumdiethylamid: In einem ausgeheizten 250 ml Rundkolben wurden in 80 ml Ether 10.3 ml (0.1 mol) Diethylamin gelöst und im Eisbad gekühlt. Dann tropfte man vorsichtig unter Rühren 75.8 ml (0.1 mol) n-BuLi in n-Hexan zu, wobei eine gelbliche Suspension entstand.
- b) 1-Chlor-2.2-bis(diethylamino)ethylen: 9.0 ml (0.1 mol) Trichlorethylen und 51.8 ml (0.5 mol) Diethylamin, gelöst in 150 ml Ether, wurden in einem 500 ml Kolben vorgelegt und bei -78 °C unter Rühren 0.1 mol der Lithiumdiethylamidsuspension zugetropft. Nach dem Auftauen wurde über Nacht gerührt, bei 30 °C das Lösungsmittel abdestilliert, die verbliebene Mischung erneut mit 31 ml (0.3 mol) Et₂NH versetzt und über Nacht zum Rückfluß erhitzt. Dann wurde der Reaktionsbrei mit 200 ml Et₂O aufgeschlämmt und abgefrittet. Ether und Diethylamin wurden abrotiert und die zurückbleibende braune Flüssigkeit im Ölpumpenvakuum fraktioniert. In einer auf -60 °C abgekühlten Vorlage wurden 8.63 g (42 mmol, 42 %) ClHC=C(NEt₂)₂ als farblose Flüssigkeit erhalten; sie färbte sich nach 1 d Stehen gelb. Sdp. 56 °C/5·10⁻² Torr; ¹H-NMR (lösungsmittelfrei): δ = 0.87 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 6 H, Me), δ = 0.90 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 6 H, Me), δ = 2.82 (q, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 4 H, CH₂), δ = 2.95 (q, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 4 H, CH₂), δ = 4.22 (s, 1 H, HC=C).
- c) Bis(diethylamino)acetylen: Wie unter a) wurden aus 38 ml (0.05 mol) n-BuLi in n-Hexan und 5.2 ml (0.05 mol) Et₂NH in 40 ml Ether eine Suspension von 0.05 mmol Et₂NLi hergestellt. Diese wurde bei -78 °C unter Rühren zu der nach b) erhaltenen Lösung von 42 mmol ClHC=C(NEt₂)₂ in 50 ml Ether zugetropft und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Dann wurde vom Ungelösten

abgefrittet, das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum bei 30 °C entfernt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum fraktioniert. Bis(diethylamino)acetylen wurde in einer auf -60 °C gekühlten Vorlage gesammelt, Ausbeute: 1.91 g (11 mmol, 26 %), Sdp. 30 - 32 °C/0.01 Torr, $^1\text{H-NMR}$ (lösungsmittelfrei): $\delta = 1.66$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 3 H, Me), $\delta = 3.36$ (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 2 H, CH_2).

Reinigung von Tetraphosphortrisulfid

P_4S_3 wurde durch Sublimation bei 110 °C/0.1 Torr oder durch Umkristallisation aus CS_2 und Benzol gereinigt. Dabei wurde P_4S_3 unter Erhitzen in CS_2 gelöst und noch heiß unter Argonatmosphäre abgefrittet. Nach dem Einengen fiel P_4S_3 als hellgelbes Pulver aus. Nach dem Abtrennen vom Lösungsmittel wurde P_4S_3 1 d in Benzol gerückflußt, bis sich die Substanz vollständig gelöst hatte. Dann wurde die gelbe Lösung in der Hitze abgefrittet (wobei die Fritte mit einem Heißluftfön heiß gehalten wurde, da sonst P_4S_3 bereits in der Fritte auskristallisiert). Nach dem Abkühlen des Filtrats und Einengen auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens kristallisierte P_4S_3 als hellgelb gefärbte Substanz aus, l. CS_2 , swl. THF. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CS_2): AB_3 , $\delta_{\text{A}} = 68.0$ (apikal), $\delta_{\text{B}} = -121.0$ (basal), $J_{\text{AB}} = 71$ Hz; (THF): AB_3 , $\delta_{\text{A}} = 74.8$ (apikal), $\delta_{\text{B}} = -122.7$ (basal), $J_{\text{AB}} = 64.3$ Hz.

15. 3. Darstellung der Nucleophile

Methylolithium (MERCK) wurde als 1.6 M Lösung in Diethylether verwendet.

Butyllithium (ALDRICH) wurde als 1.5 M Lösung in n-Hexan verwendet. Die Gehaltsbestimmung älterer Lösungen erfolgte nach der Methode von GILMAN [190] oder nach der von LIPTON und SHAPIRO [191].

Cyclopentadienylsodium wurde aus Dicyclopentadien und NaH dargestellt [189].

Dicyclopentadien wurde erhitzt und das Cyclopentadien über eine Vigreux-Kolonne (Heizpilz, CaCl_2 -Trockenrohr) bei Normaldruck destilliert. In einer mit Eis gekühlten Vorlage konnte das Cyclopentadien als farblose Flüssigkeit gesammelt werden. 12.8 g (194,1 mmol) CpH wurden in einem 250 ml Schlenkkolben in 100 ml THF gelöst und unter kräftigem Rühren portionsweise mit 5.6 g (233,0 mmol) NaH versetzt, wobei sich die Lösung unter kräftiger H_2 -Entwicklung erwärmte. Die braunrot gefärbte Lösung wurde von überschüssigem NaH abgetrennt und (unter Annahme der vollständigen Metallierung) als 1.94 M (an NaCp) Lösung eingesetzt. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - NMR (d_8 -THF) $\delta = 103,1$

Cyclopentadienyllithium wurde aus 0.55 g (8.5 mmol) Cyclopentadien, gelöst in 200 ml THF, und 5.6 ml (8.4 mmol) einer 1.5 M Lösung von BuLi (in n-Hexan) dargestellt. Unter Annahme einer vollständigen Metallierung erhielt man eine Lösung, die 0.26 M an LiCp war.

Pentamethylcyclopentadienyllithium wurde aus Pentamethylcyclopentadien und n-BuLi (in n-Hexan) dargestellt [195].

2.5 ml (15.5 mmol) Pentamethylcyclopentadien wurden in 25 ml THF gelöst und bei 0 °C tropfenweise mit 10,3 ml (15.5 mmol) einer 1.5 M Lösung von n-BuLi (in n-Hexan) versetzt. Bereits nach den ersten Tropfen begann ein weißlicher Niederschlag auszufallen. Man ließ über Nacht bei Raumtemperatur abreagieren und frittierte den gelblichen Niederschlag ab. Nach dem Trocknen im HV erhielt man 2.09 g (14,1 mmol; 94.9 %) LiCp (swl. THF, C_6H_6 und NMP).

Pentamethylcyclopentadienylsodium wurde aus Pentamethylcyclopentadien und Natriumhydrid hergestellt.

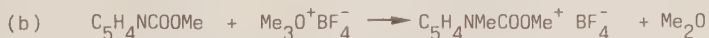
Es wurden 1.1 ml (6.8 mmol) C_5Me_5H in 20 ml THF gelöst und bei Raumtemperatur portionsweise unter Rühren mit 163 mg (6.81 mmol) NaH versetzt. Nach drei Tagen Rühren wurde der gebildete Niederschlag abgefrittet und im HV getrocknet. Man erhielt 493 mg (3.1 mmol, 46 %) eines sandfarbenen Pulvers, das sich in THF und Benzol nicht, in NMP wenig löste.

1-Methyl-pyridiniumcarboxylat(2) wurde durch Methylieren vom Picolinsäuremethylester dargestellt [204,215].



50 g (0.41 mol) Picolinsäure wurden in einem 1l-Dreihalskolben (mit Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr) in 600 ml Methanol gelöst. In die auf 45 °C erwärmte Lösung wurde langsam trockenes HCl-Gas eingeleitet. Nach 10 min begann das Hydrochlorid auszufallen. Nach 2 h wurde das Einleiten beendet und die Suspension weitere 2 h zum Rückfluß erhitzt, wobei der Niederschlag wieder in Lösung ging. Nach Abdestillieren des Methanols im HCl-Strom kristallisierte der Rückstand nach dem Abkühlen. Durch erneutes Erwärmen erhielt man eine Flüssigkeit, die mit c. Soda-lösung neutralisiert und mit HCl auf pH 7 eingestellt wurde. Nach dreimaligem Ausschütteln mit je 100 ml Et_2O und Entfernen des Et_2O im Vakuum erhielt man den Picolinsäuremethylester(2) als zähes gelbes Öl, Ausb. 13.1 g (0.95 mol, 23 %, Schmp. 12 °C).

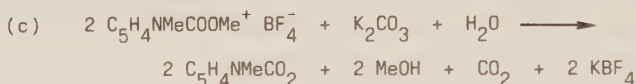
^1H -NMR (o. LM): $\delta = 4.1$ (s, 3H, CH_3), $\delta = 7.7, 8.2, 8.9$ (m, 4H arom.)



Es wurden 13.1 g (95.6 mmol) Picolinsäuremethylester in 40 ml Ethylenchlorid gelöst und mit 18 g (120 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat in kleinen Portionen versetzt, anschließend 3 h gerückflußt und über Nacht bei 5 °C aufbewahrt. Die Kristalle wurden abgetrennt, im HV getrocknet und aus Ethylenchlorid/ $CH_3CN = 1:1$ umkristallisiert, Ausb. 8.8 g (37 mmol, 39 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 4.05$ (s, 3H, COOMe), $\delta = 4.5$ (s, 3H, NMe),
 $\delta = 8.1 - 8.9$ (m, 4H, arom.)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 48$ (s, NMe), $\delta = 54$ (s, OMe),
 $\delta = 129, 130, 146, 149, 159$ (s, arom.)



8.78 g (37 mmol) Pyridiniumsalz wurden in 20 ml Wasser gelöst, bei 5 °C mit 5.1 g (37 mmol) K_2CO_3 versetzt und 10 min gerührt. Nach 3 d bei 5 °C wurde mit ca. 10 ml wässriger HBF_4 auf pH 3.5 gestellt und 1 d bei 5 °C gehalten. Die ausgefallenen Kristalle wurden abgetrennt und das farblose Filtrat bei 30 °C vollständig eingedampft. Es blieb ein zartrosa gefärbter Feststoff zurück, der nach dem Trocknen im HV aus wenig MeOH umkristallisiert wurde, Ausb. 0.68 g (5 mmol, 14 %).

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O): $\delta = 4.3$ (s, 3H, NMe), $\delta = 7.9 - 8.8$ (m, 4H, arom.)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (d-MeOH): $\delta = 47.4$ (s, NMe), $\delta = 127, 155, 165$
(s, arom.)

Tetrabutylammoniumcyanid wurde aus dem Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat und Kaliumcyanid dargestellt [216].

In einem 1l- Zweihalskolben wurden 82.2 g (0.25 mol) Bu_4NBF_4 in 750 ml 50 %igem EtOH gelöst. Zu der klaren Lösung tropfte man anschließend unter kräftigem Rühren 16.2 g (0.25 mol) KCN, gelöst in 50 ml Wasser, wobei sich eine leichte Trübung einstellte. Nach 1 d bei 5 °C frittete man das ausgefallene KBF_4 ab, zog den Großteil des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer ab und entfernte die letzten Reste im HV. Der zähflüssige gelbe Rückstand wurde in 60 ml THF gelöst, die nach 1 d ausgefallenen Kristallnadeln abgetrennt und das THF entfernt. Erst nach mehrtägigem Trocknen im HV bei 60 °C verfestigte sich der breiige Rückstand zu einem gelblichen Pulver.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.74$ (m, 3H, Me), $\delta = 1.30$ (m, 4H, CH_2)
 $\delta = 3.1$ (m, 2H, NCH_2)

Bis(triphenylphosphin)iminiumcyanid wurde aus Bis(triphenylphosphin)iminiumchlorid und Kaliumcyanid dargestellt [244]. 23.9 g (41 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NCl}$ und 2.9 g (44 mmol) KCN wurden in 250 ml warmem MeOH gelöst. Nach 3 h filtrierte man vom ausgefallenen KCl ab, dann wiederholte man den Vorgang mit 1 g KCN. Nach dem Einengen der Lösung auf die Hälfte kristallisierte $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NCN}$ in leicht gelb gefärbten Nadeln aus. Umkristallisieren aus Aceton/ Et_2O ergab 19.2 g (34 mmol, 83 %) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NCN}$. Nach der Elementaranalyse erhielt man 90 %iges $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NCN}$ neben noch vorhandenem Restchlorid. Da mit diesem Reinheitsgrad nach der Reaktion mit $(\text{PhP})_5$ (s. Versuch 18) kein kristallisationsfähiges Produkt erhalten wurde, wiederholte man die Umsetzung so lange, bis ein Reinheitsgrad von ca. 96 % erzielt wurde.

$\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{P}_2$ (564.5) Ber. N 4.96 %; Gef. N 4.81 % ($\hat{=}$ 97 %)

Natriumacetylid wurde als 13 %ige Lösung in Xylol (FLUKA) verwendet.

Lithiumacetylid wurde durch Umsetzung von Acetylen mit BuLi dargestellt.

In einem 100 ml-Schlenkkolben mit Tropftrichter, Ölblubberer und Gaseinleitungsrohr wurden 35 ml THF vorgelegt, auf -60°C abgekühlt und trockenes, gereinigtes Acetylen (durch Einleiten in c. Schwefelsäure und Ausfrieren des Acetons) bis zur Sättigung eingeleitet. Unter fortgesetztem Einleiten wurden 14.8 ml (20 mmol) einer 1.35 M Lösung von BuLi in n-Hexan zugetropft. Nach 30 min Rühren ließ man die Lösung auftauen und unter weiterem Acetyleneinleiten bei Raumtemperatur noch eine weitere halbe Stunde rühren. Nach Entfernung des überschüssigen Acetylen im Wasserstrahlvakuum verwendete man das Lithiumacetylid als 0.33 M Suspension.

Lithiumacetylid wurde als Ethylendiaminkomplex (FLUKA) verwendet (unlöslich THF, löslich DMSO).

Die Lithiumdialkylamide wurden in Anlehnung an die Methode von IKEHARA und TANIMOTO [258] aus dem Dialkylamin und BuLi dargestellt.

5.0 mmol des Dialkylamins wurden in 5 ml THF bei -78°C unter Rühren mit 3.4 ml (5.0 mmol) einer 1.5 M Lösung von BuLi in n-Hexan versetzt. Nach 30 min ließ man die Lösung auf Raumtemperatur erwärmen. Unter Annahme einer quantitativen Umsetzung wurde der Gehalt der Lösung oder Suspension über das Volumen bestimmt und direkt weiterverwendet.

R_2NH	n ml oder n mg (5.0 mmol)	M	pK_b des Amins in H_2O ($^{\circ}\text{C}$) [259]
Et_2NH	0.51 ml	0.56, Lösung	10.98 (25)
$^i\text{Pr}_2\text{NH}$	0.71 ml	0.54, Lösung	11.13 (21)
PhMeNH	0.54 ml	0.55, Suspension	4.84 (25)
Ph_2NH	846 mg	0.58, Lösung	0.79 (25)
$\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}^a$	0.44 ml	0.57, Suspension	8.33 (25)

a) Die Morpholinlösung in THF wurde vor Zugabe des BuLi nur auf knapp oberhalb des Gefrierpunktes der Lösung abgekühlt.

Lithium-2,2',6,6'-tetramethylpiperidid (l. THF) wurde freundlicherweise vom Arbeitskreis Prof. Nöth zur Verfügung gestellt.

Kaliummethylat und Kaliumtert.butylat (MERCK) wurden im HV mehrere Tage getrocknet.

[18]Krone-6-Natriumdimethylamid wurde aus Dimethylamin und [18]Krone-6-Natriumhydrid dargestellt.

Aus einer 10 %igen wässrigen Lösung wurden 0.33 ml (5.0 mmol) Me_2NH in eine auf -80°C abgekühlte Vorlage destilliert und in 5 ml THF gelöst. Nach Zugabe von 1.32 g (5.0 mmol) [18]Krone-6 kühlte man die Lösung auf -78°C ab, versetzte mit 120 mg (5.0 mmol) NaH und ließ 30 min Rühren. Beim Auftauen der Lösung setzte eine leichte Gasentwicklung ein. Das Amid wurde als 0.91 M Suspension direkt weiterverwendet.

Pyrrol-Kalium wurde aus Pyrrol und Kalium dargestellt [260]. In einem 1l-Dreihalskolben (mit Metallrückflußkühler, Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr) wurden 12.72 g (325.3 mmol) feingeschnittenes Kalium in 320 ml Toluol auf 70 °C erhitzt und kräftig gerührt. Nachdem das Kalium geschmolzen und fein verteilt vorlag, wurden 23.5 g (351.3 mmol) frisch destilliertes Pyrrol, gelöst in 3.5 ml abs. EtOH, bei 70 °C vorsichtig zugetropft. Nach Zugabe der ersten 10 ml wurde nicht weiter erhitzt sondern durch dosiertes Zutropfen die Lösung am Sieden erhalten. Das Pyrrol-Kalium fiel dabei als farbloser Niederschlag aus. Nach dem Abfritten und Waschen mit THF wurde das Pulver im HV getrocknet (unl. THF, Monoglyme, HMPT; l. DMSO, NMP und Diglyme).

Natriumdiphenylphosphinit wurde durch Metallieren von Diphenylphosphanoxid mit Natrium dargestellt [265].

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Metallrückflußkühler, Ölblubberer und Gaseinleitungsrohr wurden 5.0 g (25.0 mmol) Ph_2PHO in 50 ml THF mit 0.7 g (30.0 mmol) kleingeschnittenem Natrium portionsweise unter Rühren versetzt. Die schwach exotherme Reaktion ging unter leichter Gasentwicklung und Gelbfärbung der Lösung vor sich und war nach 5 h Rühren beendet. Von unumgesetzten Natrium und einem leichten Niederschlag wurde abgefrittet. Wie das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte, verlief die Metallierung quantitativ. Das Natriumdiphenylphosphinit wurde als 0.5 M Lösung verwendet, da beim Abziehen des Lösungsmittels ein in THF unlösliches Produkt entstand. Aus der Lösung fiel mit der Zeit ein feiner Niederschlag aus, der den Gehalt an Ph_2PONa aber nicht verminderte. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): $\delta = 90.4$ (s).

Die gleiche Metallierung in Diglyme oder Dioxan führte nach Erwärmen auf 60 °C zu einer gelben Lösung. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (Diglyme): $\delta = 87.0$ (s); (Dioxan): $\delta = 90.0$ (s).

Zur titrimetrischen Gehaltsbestimmung wurde 1 ml der Ph_2PONa -Lösung in einem Erlenmeyerkolben mit 10 ml 0.1 N HCl vorsichtig versetzt und gegen Phenolphthalein mit 0.1 N NaOH zurücktitriert.

Lithiumdiphenylphosphinit wurde aus Diphenylphosphanoxid und Butyllithium dargestellt.

Dazu wurden 2.5 g (12.5 mmol) Ph_2PHO in 20 ml THF bei 0 °C gelöst und innerhalb von 30 min mit 8.0 ml (12.5 mmol) einer 1.56 M Lösung von BuLi in n-Hexan tropfenweise versetzt. Nach 1 h bei 0 °C ließ man die Reaktionslösung auftauen. Die Metallierung erfolgte laut ^{31}P -NMR-Spektrum quantitativ, so daß die gelb gefärbte Lösung 0.46 M an Ph_2POLi war. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): $\delta = 90.5$ (s); ^7Li -NMR (THF): $\delta = 0.9$ (s).

Natrium-bis(dimethylamino)phosphit wurde aus $(\text{NMe}_2)_2\text{PHO}$ und $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ dargestellt.

4.88 g (35.9 mmol) $(\text{NMe}_2)_2\text{PHO}$ in 45 ml THF wurden mit 6.75 g (35.9 mmol) Natriumbis(trimethylsilyl)amid portionsweise versetzt und 5 h gerührt. Dann wurde vom vorhandenen Ungelösten abgefrittet. Laut ^{31}P -NMR-Spektrum erfolgte die Metallierung quantitativ, so daß die farblose Lösung 0.74 M war. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): $\delta = 136.1$ (s, breit).

Lithium-bis(dimethylamino)phosphit wurde aus $(\text{NMe}_2)_2\text{PHO}$ und Butyllithium dargestellt.

4.73 g (34.7 mmol) $(\text{NMe}_2)_2\text{PHO}$ wurden in 15 ml THF bei -5 °C mit 24.8 ml (34.7 mmol) einer 1.4 M Lösung von BuLi in n-Hexan tropfenweise versetzt, wobei sich die Lösung leicht gelb färbte. Nach beendeter Zugabe ließ man auftauen und bei Raumtemperatur noch 1 h rühren. Laut ^{31}P -NMR-Spektrum erfolgte die Umsetzung vollständig, so daß die Lösung 0.74 M an $(\text{NMe}_2)_2\text{POLi}$ war. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): $\delta = 136.2$ (s, breit).

Natriumdiethylphosphit wurde aus Diethylphosphit und Natrium dargestellt [171,263].

In einem 500 ml Zweihalskolben (mit Schlenkansatz, Metallrückflußkühler und Ölblubberer) wurden zu einer Lösung von 25.8 ml (0.2 mol) Diethylphosphit in 100 ml THF 4.8 g (0.21 mol) Natrium in feingeschnittenen Stücken zugegeben. Die Reaktion setzte sofort unter Gasentwicklung und Erwärmung ein. Nach 15 h hatte das $(\text{EtO})_2\text{PHO}$ laut ^{31}P -NMR-Spektrum vollständig abreagiert.

Man erhielt nach Abtrennung des unumgesetzten Natriums eine klare, hellgelbe Lösung, die 1.6 M an $(\text{EtO})_2\text{PNa}$ war.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - NMR (THF): $\delta = 151.3$ (s, $(\text{EtO})_2\text{PNa}$, 95 %); $\delta = 1.6$ (s, $(\text{EtO})_3\text{PO}$, 2 %); $\delta = 5.7$ (s, $\text{EtO}(\text{O})\text{PHONa}$, 4 %).

Lithiumdiethylphosphit wurde durch Umsetzung von Diethylphosphit mit Butyllithium dargestellt.

3.31 g (31.4 mmol) Diethylphosphit wurden in 100 ml Schlenkkolben in 50 ml THF gelöst, auf 0 °C abgekühlt und innerhalb von 30 min mit 20.1 ml (31.4 mmol) einer 1.56 M Lösung von BuLi in n-Hexan versetzt. Man ließ 1 h bei 0 °C rühren und frittete die Lösung nach dem Auftauen von einem feinen Niederschlag ab.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): $\delta = 141.0$ (s, breit, $(\text{EtO})_2\text{POLi}$, 56 %); $\delta = 47.0$ (s, 11 %); $\delta = 16.1$ (s, breit, 34 %).

Die gleiche Reaktion mit Zusatz von 4.7 ml (31.4 mmol) TMEDA brachte keine besseren Ausbeuten an $(\text{EtO})_2\text{POLi}$, so daß für weitere Umsetzungen die Reaktionslösung, die ca. 0.24 M an $(\text{EtO})_2\text{POLi}$ war, verwendet werden mußte.

Natriumdiphenylphosphit wurde aus Phosphorigsäurediphenylester und Natrium dargestellt.

In einem 100 ml Schlenkkolben wurden 9.6 ml (50 mmol) $(\text{PhO})_2\text{PHO}$ in 50 ml THF gelöst und mit 1.4 g (60 mmol) kleingeschnittenem Natrium portionsweise versetzt, worauf eine kräftige Gasentwicklung einsetzte. Man ließ über Nacht rühren und verwendete die Reaktionslösung, die ca. 0.28 M an $(\text{PhO})_2\text{PNa}$ war, für die weiteren Umsetzungen. Die Bildung der Nebenprodukte konnte durch veränderte Reaktionsbedingungen (Natriumüberschuß, Reaktionszeiten bis zu einer Woche oder Erhitzen zum Rückfluß) nicht vermieden werden. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - NMR (THF): $\delta = 149.5$ (s, $(\text{PhO})_2\text{PNa}$, 34 %); $\delta = 127.9$ (s, $(\text{PhO})_3\text{P}$, 12 %); $\delta = 6.0$ (s, $\text{PhO}(\text{O})\text{PHONa}$, 8 %); $\delta = 3.1$ (s, 46 %).

Lithiumdiphenylphosphit wurde aus Phosphorigsäurediphenylester und Butyllithium/TMEDA dargestellt.

In einem 100 ml Schlenkkolben wurden 4.81 ml (25.0 mmol) $(\text{PhO})_2\text{PHO}$ vorgelegt und mit 3.7 ml (25 mmol) TMEDA verrührt. Bei 0 °C wur-

den dann 16.0 ml (25.0 mmol) einer 1.56 M Lösung von BuLi in n-Hexan zugetropft, 1 h bei 5 °C gerührt und dann aufgetaut. Die Lösung war ca. 0.23 M an $(\text{PhO})_2\text{POLi}$.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): $\delta = 142.1$ (s, breit, $(\text{PhO})_2\text{POLi}$, 38 %); $\delta = 127.5$ (s, $(\text{PhO})_3\text{PO}$, 11 %); Signalgruppen bei $\delta = 49$, 36 und 0.5, 51 %).

Natriummethanisobutylphosphonit wurde aus Methanphosphonig-säureisobutylester und Natrium dargestellt.

In einem 100 ml Schlenkkolben mit Metallrückflußkühler wurden 5.1 g (37.5 mmol) $\text{Me}(\text{O}^i\text{Bu})\text{PHO}$ in 50 ml THF gelöst und mit 1.0 g (43.5 mmol) kleingeschnittenem Natrium versetzt. Die leicht exotherme Reaktion ging unter Gasentwicklung und Bildung einer feinen Trübung vor sich. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte, daß sich $\text{Me}(\text{O}^i\text{Bu})\text{PHO}$ nur zu knapp 90 % zum Phosphonit umgesetzt hatte. Die Lösung, die 0.66 M an $\text{Me}(\text{O}^i\text{Bu})\text{PONa}$ war, wurde ohne Abtrennung der Nebenprodukte für weitere Umsetzungen verwendet.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): $\delta = 177.1$ (s, $\text{Me}(\text{O}^i\text{Bu})\text{PONa}$, 89 %); nicht zugeordnete Signale bei $\delta = 30$, 24, 20.5, 11 %).

Versuche, Methanphosphonigsäureisobutylester mit Lithium oder Butyllithium in THF bei Raumtemperatur oder bei 65 °C bzw. bei 0 °C zu deprotonieren, führten nur zu trüben Lösungen, die laut ^{31}P -NMR-Spektrum kein Phosphonit enthielten.

Natrium-diphenylphosphinoanilid wurde aus Diphenylphosphinoanilin und Natrium-bis(trimethylsilyl)amid dargestellt.

In einem 50 ml Schlenkkolben wurden 1.16 g (4.2 mmol) $\text{Ph}_2\text{P-NHPh}$ in 10 ml THF gelöst und mit 770.2 mg (4.2 mmol) $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ versetzt. Die sich zunehmend gelb färbende Lösung wurde 1 d gerührt, vom Ungelösten abgetrennt und als 0.42 M Lösung verwendet. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): $\delta = 37.9$ (s, Ph_2PNPhNa , 95 %); $\delta = 12.4$ (s, 5 %).

Lithiumdiphenylphosphinoanilid wurde aus Diphenylphosphinoanilin und Butyllithium/TMEDA dargestellt.

830.0 mg (3.0 mmol) $\text{Ph}_2\text{P-NHPh}$ wurden in 4 ml Benzol mit 0.45 ml (3.0 mmol) TMEDA versetzt. Unter Rühren wurden dann bei Raum-

temperatur langsam 2.1 ml (3.0 mmol) einer 1.44 M Lösung von BuLi in n-Hexan zugetropft. Die Lösung erwärmte sich und wurde hellgelb. Das Amid wurde nicht isoliert, sondern als 0.43 M Lösung weiterverwendet. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): $\delta = 36.3$ (s, $\text{Ph}_2\text{P-NPhLi}$, 96 %); $\delta = 13.4$ (s, 4 %).

Natrium-bis(diphenylphosphino)amid wurde aus Bis(diphenylphosphino)amin und Natriumhydrid dargestellt.

427.6 mg (1.1 mmol) $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}$ in 4 ml THF wurden bei Raumtemperatur mit 26.6 mg (1.1 mmol) NaH versetzt und über Nacht gerührt. Unter leichter Gasentwicklung färbte sich die Lösung gelb. Das Amid wurde nicht isoliert, sondern als 0.27 M Lösung weiterverwendet. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): $\delta = 43.2$ (s, $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NNa}$).

Lithium-bis(diphenylphosphino)amid wurde aus Bis(diphenylphosphino)amin und Butyllithium dargestellt [289].

In einem 50 ml Schlenkkolben wurden 652.0 mg (1.7 mmol) $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}$ in 20 ml Benzol mit 1.1 ml (1.7 mmol) einer 1.6 M Lösung von BuLi in n-Hexan bei -20°C versetzt, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel. Dann wurden 2 h bei 25°C und 1 h bei 50°C gerührt. Nach dem Abfristen wurde das Amid mit Benzol gewaschen und im HV getrocknet. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): $\delta = 52.6$ (s, $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NLi}$, 94 %); $\delta = 18.1$ (s, $(\text{Ph}_2\text{P}=\text{O})_2\text{NH}$, 6 %, vgl. [290]).

Lithiumdiphenylthiophosphinit wurde aus Diphenylphosphansulfid und Butyllithium dargestellt [292].

In einem 50 ml Schlenkkolben wurden 5.0 g (23.0 mmol) $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{H}$ in 50 ml THF auf 0°C abgekühlt und mit 14.3 ml (23.0 mmol) einer 1.6 M Lösung von BuLi in n-Hexan versetzt. Nach 30 min wurde aufgetaut. Die klare gelbe Lösung war 0.35 M an Ph_2PSLi und wurde als solche weiterverwendet. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): $\delta = 22.2$ (s, Ph_2PLi).

Natriumdiphenylthiophosphinit wurde aus Diphenylphosphansulfid und Natriumhydrid dargestellt.

654.3 mg (3.0 mmol) $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{H}$ wurden in 5 ml THF mit 72.0 mg (3.0 mmol) NaH versetzt und 1 d bei Raumtemperatur gerührt.

Nach beendeter Gasentwicklung wurde vom Ungelösten abgetrennt und die Lösung, die 0.6 M an Ph_2PSNa war, als solche weiterverwendet. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): $\delta = 23.2$ (s, Ph_2PSNa , 96 %); $\delta = 56.0$ (s, $\text{Ph}_2\text{P(S)ONa}$, 4 %).

Versuch zur Metallierung von Dimethylphosphansulfid [291]. In einem 25 ml Schlenkkolben wurden 611.0 mg (6.5 mmol) $\text{Me}_2\text{P(S)H}$ in 3 ml Ether gelöst und bei -78°C mit 1.19 g (6.5 mmol) $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ versetzt. Es bildete sich ein farbloser Niederschlag. Nach 1 h wurde die Suspension aufgetaut und bei Raumtemperatur noch 1 h nachgerührt. Nach Abfritten und Trocknen im HV erhielt man ein farbloses Pulver, das sich an der Luft leicht entzündete. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Et_2O -Reaktionslösung): AB, $\delta_A = 42.5$, $\delta_B = -53.3$, $J_{AB} = 210.6$ Hz, $\text{Me}_2\text{P(S)-PMe}_2$, 91 %; $\delta = 51.1$ (s, 9 %). Bei gleicher Durchführung in THF bei -40°C erhielt man ein ähnliches Ergebnis: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): AB, $\delta_A = 35.0$, $\delta_B = -59.9$, $J_{AB} = 211$ Hz, $\text{Me}_2\text{P(S)-PMe}_2$, 60 %, vgl. [293]; $\delta = -58.1$ (s, $\text{Me}_2\text{P-PMe}_2$, 4 %); $\delta = 62.1$ (s, 16 %); $\delta = 26.1$ (s, 12 %), $\delta = 51.0$ (s, 8 %).

Lithiumtriphenylstannan wurde aus Triphenylchlorstannan und Lithium dargestellt [186]

In einem 250 ml Schlenkkolben mit Ölblubberer wurden 25.9 g (67.2 mmol) Ph_3SnCl in 50 ml THF gelöst und mit 2.3 g (332 mmol) gekörntem Lithium versetzt. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur hatte sich die Farbe der Lösung stark verdunkelt. Es wurde eine Probe entnommen und mit Hilfe der ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie auf vollständigen Umsatz geprüft ($\delta^{119}\text{Sn} = -105.2$ für Ph_3SnLi ; $\delta^{119}\text{Sn} = -101.3$ für Ph_3SnCl). Nach 1 d hatte das gesamte Ph_3SnCl zu Ph_3SnLi abreagiert. Man frittete anschließend die Lösung über Glaswolle (G-1-Fritte) vom unumgesetzten Lithiumschrot ab, wusch mit THF nach und zentrifugierte vom feinverteilten Niederschlag ab. Lithiumtriphenylstannan wurde nicht isoliert, sondern als 1.14 M Lösung weiter umgesetzt.

Nach mehreren Wochen Stehen kristallisierte Ph_4Sn in langen farblosen Nadeln aus (Schmp. $228-229^\circ\text{C}$, Lit. [391]: $226-228^\circ\text{C}$; $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Sn}$ (427.1) Ber.: C 67.5; H 4.7 %; Gef.: C 66.9; H 4.8); swl. Trichlorethan, unl. in allen gängigen Lösungsmitteln.

Natriumtriphenylstannan wurde aus Triphenylchlorstannan und Natrium dargestellt.

a) 8.6 g (22.4 mmol) Ph_3SnCl wurden in 10 ml THF gelöst und mit 2.3 g (100 mmol) klein geschnittenen Natriumstückchen versetzt. Nach 6 d Rühren bei Raumtemperatur zeigte das ^{119}Sn -NMR-Spektrum die vollständige Umsetzung von Ph_3SnCl zu Ph_3SnNa ($\delta^{119}\text{Sn} = -106$) an. Die dunkel gefärbte Lösung wurde vom unumgesetzten Natrium über Glaswolle abgefrittet und vom feinen Niederschlag abzentrifugiert. Ph_3SnNa wurde als 1.87 M Lösung weiter umgesetzt.

b) 5.4 g (13.9 mmol) Ph_3SnCl wurden in 10 ml THF gelöst, mit 1.6 g (69.9 mmol) klein geschnittenen Natriumstückchen und mit 359 mg (2.8 mmol) Naphthalin versetzt. Wie das ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigte, hatte sich Ph_3SnCl bereits nach 1 d Rühren bei Raumtemperatur vollständig zu Ph_3SnNa ($\delta^{119}\text{Sn} = -105.6$) umgesetzt. Die dunkel gefärbte Lösung wurde wie unter a) aufgearbeitet.

Lithiumtriphenylsilan wurde aus Triphenylchlorsilan und Lithium dargestellt [392].

In einem 250 ml Schlenkkolben mit Ölblubberer wurden 15 g (51 mmol) Ph_3SiCl in 50 ml THF gelöst und mit 0.7 g (101 mmol) Lithiumschrot unter kräftigem Rühren versetzt. Nach einigen h trübte sich die Lösung durch ausfallendes $\text{Ph}_3\text{SiSiPh}_3$, dann begann sich die Suspension langsam dunkel zu färben. Nach 3 d hatte laut ^{29}Si -NMR-Spektrum ($\delta^{29}\text{Si} = -8.7$ für Ph_3SiLi) das Ph_3SiCl vollständig abreagiert. Die Lösung wurde von nicht umgesetztem Lithiummetall über eine mit Glaswolle gefüllte G-1-Fritte abgetrennt, mit 3 ml THF nachgewaschen und dann vom feinverteilten Niederschlag abzentrifugiert. Die dunkel gefärbte Lösung war 0.92 M an Ph_3SiLi (über das Volumen bestimmt) und wurde nicht weiter isoliert.

Natriumtriphenylsilan wurde aus Triphenylchlorsilan und Natrium dargestellt [393].

15.4 g (52.4 mmol) Ph_3SiCl wurden in einem 250 ml Schlenkkolben mit Ölblubberer in 50 ml THF gelöst. Dann gab man 4.8 g (210 mmol) Natrium in kleinen Stücken und 1.3 g (10.4 mmol) Naphthalin zu und rührte bei Raumtemperatur. Nach 30 min entstand ein

weißer Niederschlag von $\text{Ph}_3\text{SiSiPh}_3$, nach 3 h begann sich die Suspension dunkel zu färben. Das Triphenychnylorsilan hatte sich nach 1 d laut ^{29}Si -NMR-Spektrum ($\delta^{29}\text{Si} = -4.8$ für Ph_3SiNa) vollständig umgesetzt. Die dunkel gefärbte Lösung wurde über eine mit Glaswolle gefüllte G-1-Fritte von unumgesetztem Natriummetall abgetrennt, mit 3 ml THF nachgespült und vom fein verteilten Niederschlag abzentrifugiert. Ph_3SiNa wurde nicht isoliert, sondern als 0.96 M Lösung (über das Volumen bestimmt) weiterverwendet.

Natriumtri^tbutylsilan, dargestellt aus Tri^tbutylbromsilan und Natrium [394], wurde freundlicherweise vom Arbeitskreis Prof. Dr. N. Wiberg zur Verfügung gestellt und als 0.3 M Lösung in THF verwendet.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): $\delta = -4.7$; ^1H -NMR (THF): $\delta = 1.03$ (91.9 Hz, s, Me, $^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$, 78 %); $\delta = 1.38$ (123.1 Hz, s, Me, $^t\text{Bu}_3\text{SiSi}^t\text{Bu}_3$, 9 %); $\delta = 1.15$ (102.9 Hz, s, Me, $^t\text{Bu}_3\text{SiH}$, 13 %).

Lithiumdiphenylphosphid wurde aus Diphenylphosphan und Butyllithium dargestellt [479].

In einem 25 ml Schlenkkolben wurden 3.5 ml (20 mmol) Ph_2PH in 10 ml THF gelöst und bei 0 °C mit 12.5 ml (20 mmol) einer 1.6 M Lösung von n-BuLi in n-Hexan tropfenweise versetzt. Nach 1 h bei 0 °C ließ man die kräftig rot gefärbte Lösung auftauen. Das Ph_2PLi wurde nicht isoliert sondern als 0.47 M Lösung weiterverwendet. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): $\delta = -23.0$

15. 4. Beschreibung der Versuche 1 - 149

Versuch 1 Umsetzung von $(\text{PhP})_5$ mit Tetraaminoethylenen

216.1 mg (0.4 mmol) $(\text{PhP})_5$ wurden in 6 ml THF gelöst und mit 200.3 mg (1.0 mmol) Tetrakis(dimethylamino)ethylen oder mit 196.3 mg (1.0 mmol) 1,1',3,3'-Tetramethyl,2,2'-biimidazolidinyliden versetzt und gerührt. Wie das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte, lag auch nach mehrtägigem Rühren und Rückflußkochen das Cyclophosphan noch unverändert vor.

Versuch 2 Umsetzung von $(\text{PhP})_5$ mit Phosphanen

In einem NMR-Röhrchen wurden zu einer Lösung von 108,0 mg (0.2 mmol) $(\text{PhP})_5$ in 1.5 ml THF 1.0 mmol Phosphan

PPh_3 , $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$, $\text{P}(\text{OEt})_3$, $\text{MeP}(\text{CN})_2$, $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$, $\text{P}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O}]_3$,
 $\text{Ph}_2\text{P}=\text{N}=\text{CPh}_2$, Ph_2PH , $\text{Ph}_2\text{PSiMe}_3$, PhPBr_2 , Ph_2PMe

gegeben. Anschließend wurden die Reaktionslösungen im Ölbad auf 45 °C erwärmt. In allen Fällen blieb laut ^{31}P -NMR-Spektrum das Cyclophosphan unumgesetzt.

Versuch 3 Umsetzung von $(\text{PhP})_5$ mit Phosphortriiodid

In einem NMR-Röhrchen wurden zu einer Lösung von 108.0 mg (0.2 mmol) $(\text{PhP})_5$ in 1.5 ml Benzol 411.7 mg (1.0 mmol) PI_3 gegeben und einige Male kräftig umgeschüttelt. Es bildete sich bei Raumtemperatur eine kräftig gelb gefärbte Lösung und in zunehmendem Maße ein orangebrauner Niederschlag, der sich in keinem Lösungsmittel löste (Schmp. 260 °C, Zers.; i. Vgl. PI_3 Schmp. 61 °C)

^{31}P (C_6H_6), nach 1 Tag : $\delta = 92.6$ (PhPI_2) (vgl. Abb. 4)

Versuch 4 Umsetzung von (PhP)₅ mit Phosphortribromid

Zu einer Lösung von 108.0 mg (0.2 mmol) (PhP)₅ in 2 ml Benzol wurden 0.09 ml (1,0 mmol) PBr₃ gegeben. Nach fünf Minuten bei Raumtemperatur begann in der gelben Lösung ein braungelber Niederschlag auszufallen. Im ³¹P-NMR-Spektrum der überstehenden Lösung waren folgende Signale zu beobachten:

δ ³¹ P	Zuordnung	Anteil am löslichen Gesamtphosphor in % nach				Ref.
		2 min	5 min	1 h	1 d	
- 5.0 (m)	(PhP) ₅	50	36	28	0	[51]
227.9	PBr ₃	50	36	30	0	[173]
AB; A 156.1 B 67.8	PhBrP _B -P _A Br ₂ <u>1</u>	0	16	22	0	vgl. Abb. 3
J _{AB} 215.8 Hz						
150.3	PhPBr ₂	0	6	11	90	δ = 152 [173]
75.5	PhPBr-PPhBr					[72]
62.4	(Diastereomere)	0	4	5	10	
144.1	?	0	0	4	0	

Versuch 5 Umsetzung von (PhP)₅ mit Phosphortricyanid

300.0 mg (0.55 mmol) (PhP)₅ wurden in 6 ml THF gelöst und mit (a) 100,6 mg (0,92 mmol); (b) 151.0 mg (1.38 mmol); (c) 302.8 mg (2.77 mmol) P(CN)₃ versetzt. Wie das ³¹P-NMR-Spektrum zeigte, setzte erst eine Reaktion nach dem Erhitzen der Lösung auf 60 °C ein. Dabei fiel ein voluminöser oranger Niederschlag aus. Im ³¹P-NMR-Spektrum der überstehenden Lösung waren folgende Signale zu beobachten:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - NMR (THF):

Anteil am löslichen Gesamtphosphor in %

Reaktionszeit bis zur Vermessung		3 d	1 h	3 d	3 d	Ref.
Reaktionstemperatur (°C)		25	60	60	60	
Umsetzungsverhältnis		1:1	1:0.33	1:0.5	1:1	
$\frac{1}{5} (\text{PhP})_5 : \text{P}(\text{CN})_3$						
$\delta^{31}\text{P}$	Zuordnung					
- 5.1 (m)	$(\text{PhP})_5$	48	30	0	0	[51]
-143.0	$\text{P}(\text{CN})_3$	52	0	0	0	[173]
- 76.5	$\text{PhP}(\text{CN})_2$	0	29	61	76	
- 67.9	$(\text{PCN})_x$	0	0	16	24	$\delta = -61$ [171]
- 44.6 } - 46.5 }	$\text{PhPCN-PPHCN} \underline{2}$ (Diastereomere)					

Versuch 6 Umsetzung von $(\text{PhP})_5$ mit n-Butyllithium

Jeweils 108.0 mg (0.2 mmol) $(\text{PhP})_5$ in 3 ml THF wurden bei - 70 °C mit 0.25, 0.33, 0.5, 1.0 und 2.5 mmol n-BuLi in 1.5 M n-Hexanlösung versetzt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurden von der Lösung ^{31}P -NMR-Spektren angefertigt.

 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - NMR (THF, 25 °C)Produktanteile bei verschiedenen Bu^-/PhP -Verhältnissen in % Gesamtphosphor

n = Bu^-/PhP		0.25	0.33	0.5	1.0	2.5
$\delta^{31}\text{P} / J$ (Hz)	Zuordnung					
- 5.1 (m)	$(\text{PhP})_5$	37	56	0	0	0
AA'BB' A - 84.1 B - 8.8 AB + AB' = 212.2	$(\text{PhP})_4\text{Li}_2$	33	10	0	0	0
AB A - 80.7 B - 21.6 $J_{AB} = 337,7$	$\text{PhP}_A\text{-P}_B\text{PhBuLi} \underline{6}$	0	4	47	39	36
- 25.8 - 32.8	PhPBu-PPhBu (Diastereomere)	25	30	18	19	30
- 55.1	$\text{PhPBuLi} \underline{7}$	0	0	0	11	34
-107.0 (breit)	?	0	0	20	21	0
nicht zugeordnete Signale bei $\delta = 93, -21$ und -49 bis -69		5	4	15	10	0

Versuch 7 Umsetzung von (PhP)₅ mit Methyllithium

Jeweils 108.0 mg (0.2 mmol) (PhP)₅ in 2.5 ml THF wurden bei -70 °C mit 0.25, 0.33, 0.67, 1.0 und 3.0 mmol MeLi in 1.6 M Diethyletherlösung versetzt. Die Reaktionsmischung färbte sich in jedem Fall sofort kräftig rotorange. Von ihr wurde nach etwa 1 h ohne zwischenzeitliches Erwärmen bei -70 °C ein ³¹P-NMR-Spektrum angefertigt (vgl. Tab. 2 und 3). Beim Erwärmen auf Raumtemperatur entfärbte sich die Lösung und schied einen farblosen Niederschlag ab.

³¹P{¹H}- NMR (THF, -70 °C) siehe Tab. 2 und 3. (Abschnitt 5.)

³¹P{¹H}- NMR (THF, 25 °C) für Me⁻/PhP-Verhältnis = 0.25 und 1.0

Me ⁻ /PhP	δ ³¹ P	Zuordnung	Anteil am löslichen Gesamtphosphor in %
0.25	- 5,4 (m)	(PhP) ₅	71
	- 37.0	PhPMe-PPhMe	19
	- 40.0	(Diastereomere)	
	- 46.1	PhPMeLi <u>5</u>	7
	- 71.0	?	3
1.0	- 46.0	PhPMeLi <u>5</u>	50
	15.0 (br)	?	35
	85.1	?	15

Versuch 8 Umsetzung der Reaktionslösung aus (PhP)₅ und MeLi mit Methyljodid

Zu der nach Versuch 7 mit 1.0 mmol MeLi bereiteten Lösung wurden bei -70 °C 0.09 ml (1.0 mmol) Methyljodid zugegeben. Die Lösung entfärbte sich. Ihr bei -70 °C aufgenommenes ³¹P-NMR-Spektrum zeigte die Signale von PhPMe₂ (δ³¹P = -45.2; 20 % PhP-Anteil), MePhP-PPhMe (δ³¹P = -37.2/-40.1; Diastereomere; 33 %) und MePhP-PPh-PPhMe (δ³¹P-Daten vgl. Tab. 3; 27 %) sowie eines

nicht zugeordneten Produktes mit $\delta^{31}\text{P} = -46.6$; 20 %).

Beim Aufwärmen auf Raumtemperatur verschwanden diese Signale zugunsten desjenigen von $(\text{PhP})_5$ ($\delta^{31}\text{P} = -4.5$; 93 %), wobei PhPMe_3I auskristallisierte.

PhPMe_3I ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN): $\delta = 22.5$ ([206] 21.0);

^1H -NMR (CD_3CN): $\delta = 2.52$; $J_{\text{PCH}} = 14.5$ Hz (CH_3)

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{PI}$ (280.1) Ber. C 38.50 H 5.04

Gef. C 39.00 H 5.50

Versuch 9 Umsetzung von $(\text{PhP})_5$ mit Cyclopentadienyllithium und Cyclopentadienyllithium-[12]-Krone-4

108.0 mg (0.2 mmol) $(\text{PhP})_5$ wurden in 2 ml THF gelöst und 3.84 ml (1.0 mmol) einer 0.26 M Lösung von CpLi in THF zugesetzt. Auch nach mehrtägigem Rühren bei Raumtemperatur sowie bei 50°C und nach Zusatz von 0.16 ml (1.0 mmol) [12]Krone-4 fand keine Umsetzung des Cyclophosphans statt.

Versuch 10 Umsetzung von $(\text{PhP})_5$ mit Cyclopentadienylnatrium

108.0 mg (0.2 mmol) $(\text{PhP})_5$ in 2 ml THF und 0.51 ml (1.0 mmol) einer 1.94 M THF-Lösung von CpNa wurden 2 Tage zum Rückfluß erhitzt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): $\delta = -5.4$ (m, $(\text{PhP})_5$, 96 %);
 $\delta = -64.6$ (s, 9, 4 %)

Versuch 11 Umsetzung von $(\text{PhP})_5$ mit Cyclopentadienylnatrium-[18]-Krone-6

540.0 mg (1.0 mmol) bzw. 135.0 mg (0.25 mmol) $(\text{PhP})_5$, in 6 ml THF, sowie die 1.94 M THF-Lösung von CpNa und [18]Krone-6 in gleichen, den in Tab. 5 angegebenen molaren Mengen, wurden über Nacht gerührt. Nach dem Einengen auf 6 ml wurde von der Lösung ein ^{31}P -NMR-Spektrum angefertigt (Tab. 4 und 5).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF, 25 °C; $\text{Cp}^-/\text{PhP} = 1.0$): J in Hz, Anteil in %

	$\delta \text{ } ^{31}\text{P}$	$^1\text{J}_{\text{PP}}$	$^2\text{J}_{\text{PP}}$	$^1\text{J}_{\text{PH}}^{\text{A}}$	$^2\text{J}_{\text{PH}}^{\text{B}}$	Anteil	Zuordnung vgl. Tab. 4
	-62.9			207.4		37	<u>9y</u>
AB	A -52.7 B -35.2	185.6		183.5	6	23	<u>10ay</u>
AB	A -49.3 B -29.2	186.9		192.0	12.2	15	<u>10by</u>
ABC	A 49.0 B 3.3 C 35.6	AB 273.2 BC 281.1	1.0			14	<u>11ay</u>
ABC	A 46.2 B - 0.5	AB 286.9 BC 277.5	1.0			6	<u>11by</u>
A_2B	A -10.9 B 38.9	228.0				5	<u>12</u>

In Spektren mit Pulszeiten >12 h wurden im untergeordneten Maße (ca. 2 %) beobachtet:

AB	A 82.6 B -96.8	465.0	
AB	A -38.7 B (überlagert)	150 (angenähert)	

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - NMR von 9 in einer Lösung mit $\text{Cp}^-/\text{PhP} = 3.0$ (d_8 -THF)

$\delta = 107.7$ (d, $^3\text{J}_{\text{PC}} = 11.0$ Hz, C-3,4); $\delta = 115.1$ (d, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 22.0$ Hz, C-2,5); Cyclopentadienylrest

$\delta = 125.0$ (s, C-4); $\delta = 127.3$ (d, $^3\text{J}_{\text{PC}} = 4.5$ Hz, C-3,5);

$\delta = 131.8$ (d, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 14.7$ Hz, C-2,6); Phenylrest

Beide C-1-Signale sind zu schwach um beobachtet zu werden und zeigen damit fehlenden NOE an.

Versuch 12 Umsetzung von Phenylcyanphosphid mit Cyclopentadienylnatrium

108.0 mg (0.2 mmol) $(\text{PhP})_5$ in 5 ml THF und 269.0 mg (1.0 mmol) Bu_4NCN ergaben eine tiefrote Lösung, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -109$ (PhPCN^- ; vgl. Versuch 17). Sie wurde mit 0.51 ml (1.0 mmol) einer 1.94 M THF-Lösung von CpNa versetzt, 3 h gerührt, auf 5 ml eingengt und spektroskopiert (Tab. 4 und 5).

Tab. 5: Prozentuale Verteilung der PhP-Einheiten auf die Produkte in Abhängigkeit von den eingesetzten Mengen (PhP)₅ und CpNa und dem sich daraus ergebenden Molverhältnis Cp⁻/PhP. Die letzte Spalte bezieht sich auf die Umsetzung mit Bu₄NCN, die übrigen auf die Umsetzung mit [18]Krone-6.

(PhP) ₅	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.25	0.25	0.25	0.25	0.2
CpNa	0.62	1.0	1.67	2.5	3.33	5.0	1.88	2.5	6.25	12.5	12.5	12.5	1.0
Cp ⁻ /PhP	0.125	0.2	0.33	0.50	0.67	1.0	1.5	2.0	5.0	10.0	10.0	10.0	1.0
<u>9</u>	0	0	7	19	29	37	46	54	64	72	72	72	32
<u>10a, b</u>	0	5	15	22	35	38	49	46	36	28	28	28	46
<u>11a, b</u>	35	50	53	45	30	20	5	0	0	0	0	0	15
<u>12</u>	5	10	5	5	3	5	0	0	0	0	0	0	0
(PhP) ₅	60	35	20	9	3	0	0	0	0	0	0	0	7
in den Phosphor- verbindungen ent- haltenes Cp ⁻ /PhP	0.13	0.20	0.34	0.47	0.57	0.64	0.72	0.77	0.82	0.86	0.86	0.86	0.60
freies Cp ⁻	0	0	0	0.03	0.10	0.36	0.78	1.23	4.18	9.14	9.14	9.14	0.4

Versuch 13 Umsetzung von $(\text{PhP})_5$ mit Pentamethylcyclopentadienyllithium-[12]Krone-4 bzw. mit Pentamethylcyclopentadienylnatrium-[18]Krone-6

a) In eine Lösung von 216.0 mg (0.4 mmol) $(\text{PhP})_5$ in 10 ml THF wurden jeweils 284.3 mg (2.0 mmol) festes $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Li}$ und 0.32 ml (2.0 mmol) [12]-Krone-4 bzw. 316.4 mg (2.0 mmol) $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Na}$ und 537.0 mg (2.0 mmol) [18]-Krone-6 zugegeben und über Nacht gerührt. Dabei blieb $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Li}$ und $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Na}$ als fester Bodensatz zurück. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Lösung ergab keinerlei Anzeichen einer Umsetzung. Auch nach Zusatz von 1 ml HMPT oder von 1 ml NMP zur Verbesserung der Löslichkeit des $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Li}$ und des $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Na}$ blieb $(\text{PhP})_5$ unumgesetzt.

b) Eine Lösung von 0.32 ml (2.0 mmol) $\text{C}_5\text{Me}_5\text{H}$ in 5 ml Et_2O wurde auf -35°C abgekühlt und unter Rühren tropfenweise mit 1.3 ml (2.0 mmol) einer 1.5 M Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan versetzt. Dann ließ man die Lösung langsam auf -10°C auftauen, wobei eine kleine Menge eines weißen flockigen Niederschlages ausfiel. Anschließend tropfte man eine Lösung von 216.0 mg (0.5 mmol) $(\text{PhP})_5$ in 2 ml THF zu, rührte 1 h und ließ auf Raumtemperatur kommen. Dabei verstärkte sich der Niederschlag.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): AB, $\delta_{\text{A}} = -78.1$; $\delta_{\text{B}} = -21.2$; $J_{\text{AB}} = 331.9$ Hz
 $(\text{PhP})_2\text{BuLi}$ 6, 80 %; $\delta = -25.7$ (s, 20 %)

Versuch 14 Umsetzung von $(\text{PhP})_5$ mit 1-Methylpyridiniumcarboxylat(2)

540.0 mg (1.0 mmol) $(\text{PhP})_5$ und 680 mg (5.0 mmol) 1-Methylpyridiniumcarboxylat(2) [204] wurden in 9 ml Benzonitril 30 min auf 60°C erwärmt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der dunkelbraunen Lösung zeigte, daß $(\text{PhP})_5$ unverändert vorlag.

Versuch 15 Umsetzung von $(\text{PhP})_5$ mit Natriummalodinitril

108.0 mg (0.2 mmol) $(\text{PhP})_5$ in 1 ml THF wurden mit 1.72 ml (1.0 mmol) einer 0.58 M Lösung von $\text{NaCH}(\text{CN})_2$ in Monoglyme [214] versetzt. $(\text{PhP})_5$ setzte sich laut ^{31}P -NMR-Spektrum nicht um.

Versuch 16a Umsetzung von (PhP)₅ mit [18]Krone-6-Kaliumcyanid

118.6 mg (0.22 mmol) (PhP)₅ und 290.4 mg (81.1 mmol) [18]Krone-6 wurden in 3 ml THF mit 71.6 mg (1.1 mmol) KCN bei Raumtemperatur gerührt. Im ³¹P-NMR-Spektrum nahm das Signal von 13y (δ = -109.7, 47 %) auf Kosten des Signals von (PhP)₅ zu und erreichte nach 1 d etwa die gleiche Intensität. Längere Reaktionszeiten führten zwar zum vollständigen Verbrauch von (PhP)₅, nicht aber zur Bildung von mehr 13y, sondern von Folgeprodukten.

Versuch 16b Umsetzung von Dicyanphosphid mit Phenyllithium

6 ml einer THF-Lösung, die 0.84 mmol [18]Krone-6-Kaliumdicyanphosphid enthielt, wurde bei -78 °C mit 0.6 ml (0.84 mmol) einer 1.4 M benzolischen Lösung von PhLi versetzt und über Nacht aufgetaut. Nach Abziehen des Lösungsmittels nahm man den Rückstand in 2 ml THF auf.

³¹P{¹H}- NMR (THF): δ = -4.7 (m, 48 %, (PhP)₅); δ = -110.7 (s, 52 %, 13y)

Versuch 17a Umsetzung von (PhP)₅ mit Tetrabutylammoniumcyanid

599.1 mg (2.23 mmol) Bu₄NCN und 241 mg (0.45 mmol) (PhP)₅ bildeten in 4 ml THF (oder Dioxan) momentan eine orangefarbene Lösung: $\delta^{31}\text{P}$: -109.5 (s, 100 %, 13z). Nach Abziehen des Lösungsmittels verblieb ein Öl, das sich nur unter teilweiser Zersetzung wieder lösen ließ (¹³C-NMR-Daten s. Tab. 6).

Versuch 17b Umsetzung von Phenyldicyanphosphan mit Tetrabutylammoniumcyanid

273.4 mg (1.71 mmol) PhP(CN)₂ und 459.1 mg (1.71 mmol) Bu₄NCN in 6 ml THF gaben eine orangefarbene, später dunkelbraune Lösung. Bereits nach 3 h fehlte das Signal von PhP(CN)₂ ($\delta^{31}\text{P}$ = -75.5). Die statt dessen auftretenden Signale ($\delta^{31}\text{P}$ = 58.6 und 27.8) nahmen innerhalb von 5 d langsam zugunsten des Signals von δ = -110 (13z) ab.

$\delta^{31}\text{P}$	Anteil am Gesamtphosphor in % nach				
	3 h	1 d	3 d	7 d	14 d
-110.0 <u>13z</u>	16	23	27	50	70
58.6	43	35	25	5	0
27.8	30	30	28	15	3
- 10.0	11	12	20	30	27

Versuch 18 Darstellung von Triphenyl(triphenylphosphoranyli-
denamino)phosphoniumphenylcyanphosphid 13w

880.6 mg (1.56 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}^+\text{CN}^-$ und 168.4 mg (0.31 mmol) $(\text{PhP})_5$ in 7 ml THF ergaben momentan eine orangerote Lösung. Durch Überschieben mit Petrolether ließen sich daraus orange-rote Kristalle fällen, die in THF unlöslich und in CHCl_3 nur unter Zersetzung löslich waren. Ausb. 882.0 mg (1.31 mmol, 84 %, Schmp. 133 - 136 °C)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): $\delta = 21.0$ (s, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}^+$); $\delta = -108.7$ (s, PhPCN^-)

$[\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{NP}_2]\text{C}_7\text{H}_5\text{NP}$ (672.6) Ber. C 76.78; H 5.24; N 4.16
 Gef. C 75.70; H 5.74; N 4.12

Wurden die Kristalle wie üblich zur Analyse unter trockenem Argon zerrieben, so fand man viel stärker vom Berechneten abweichende, aber in engen Grenzen reproduzierbare Werte, die der Aufnahme von 2 mol Wasser entsprechen.

13w + 2 H_2O (708.7) Ber. C 72.87; H 5.55; N 3.95
 Gef. C 72.64; H 5.56; N 3.56

Versuch 19 Umsetzung von $\text{PhP}(\text{CN})_2$ mit Bu_4NCN in Methylenchlorid

In einem NMR-Röhrchen wurden 171.2 mg (1.1 mmol) $\text{PhP}(\text{CN})_2$ in 1.5 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 288.6 mg (1.1 mmol) Bu_4NCN versetzt, worauf sich die Farbe der Lösung rasch verdunkelte. Der Fortgang der Reaktion wurde ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt.

$\delta^{31}\text{P}$	Anteil am Gesamtphosphor in % nach		
	1 d	5 d	12 d
60.3	48	0	0
30.6	15	0	0
- 8.6	8	17	29
-16.4; -16.6	19	69	61
-45; - 1; -17	10	20	10

Versuch 20 Umsetzung von 13z mit Fluorsulfonsäure

In einem NMR-Röhrchen wurden bei -60°C eine THF-Lösung von 1.0 mmol 13z (frisch dargestellt nach Versuch 17a) mit 0.05 ml (1.0 mmol) HSO_3F versetzt und bei dieser Temperatur vermessen. Nach dem Auftauen wurde von der Lösung nochmals ein ^{31}P -NMR-Spektrum aufgenommen.

^{31}P - NMR (THF, -60°C):
 $\delta = -10.1$ (m, 25 %, $(\text{PhP})_5$)
 $\delta = -48.2$ (s, 50 %, $(\text{PhP})_4$)
 $\delta = -99.0$ (d, 25 %, PhPHCN 14;
 $J_{\text{PH}} = 250.2$ Hz)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF, 25°C) $\delta = -17$ (s, 38 %); $\delta = 74$ (s, 11 %) und weitere Signale mit $\delta = -22$ bis 11

Versuch 21 Umsetzung von 13z mit Trimethylchlorsilan

1.47 mmol einer (nach Versuch 17a) frisch bereiteten Lösung von 13z wurden mit 0.19 ml (1,47 mmol) Me_3SiCl bei Raumtemperatur versetzt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -4.8$ (m, 60%, $(\text{PhP})_5$); $\delta = -24.2$ (s, 5 %, $(\text{PhP})_6$);
 $\delta = -48.0$ (s, 35 %, $(\text{PhP})_4$)

Versuch 22a Darstellung von Triphenyl(triphenylphosphoran-ylidenamino)phosphoniumphenylcyandithiophosphonat 15w

Auf Zugabe von 58.3 mg (0.23 mmol) Schwefel zu einer orangefarbenen Lösung aus 97.9 mg (0.18 mmol) $(\text{PhP})_5$ und 513.2 mg (0.91 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NCN}$ in 6 ml THF verblaßte deren Farbe rasch. Nach

einer Stunde wurde das THF abgezogen und der Rückstand aus CH_3CN umkristallisiert.

^{31}P -NMR (CH_3CN) : $\delta = 38.1$ (s, PhPS_2CN^-); $\delta = 18.8$ (s, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}^+$)

200.8 mg (0.37 mmol) $(\text{PhP})_5$ und 499.3 mg (1.86 mmol) Bu_4NCN in 10 ml THF wurden mit 119.3 mg (0.47 mmol) Schwefel versetzt ($\delta^{31}\text{P} = -38$). Nach einer Stunde wurde das Lösungsmittel abgezogen, wobei ein Öl zurückblieb. In wenig MeOH aufgenommen und mit 1.05 g (1.8 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NCN}$ versetzt, lieferte es einen farblosen Niederschlag. Nach Umkristallisieren aus CH_3CN erhielt man 15w in farblosen Nadeln (Schmp. 178 - 179 °C).

$[\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{NP}_2]_x\text{C}_7\text{H}_5\text{NPS}_2$ (736.8) Ber. C 70.10; H 4.79; N 3.80;
Gef. C 69.72; H 5.22; N 3.72

Versuch 22b Umsetzung von Phenylldithiophosphonsäureanhydrid
mit Tetrabutylammoniumcyanid zu 15z

In einem NMR-Röhrchen wurden 115.4 mg (0.34 mmol) $(\text{PhPS}_2)_2$ in 2 ml THF suspensiert und mit 179.4 mg (0.67 mmol) Bu_4NCN versetzt. Nach kräftigem Umschütteln reagierte das $(\text{PhPS}_2)_2$ unter Bildung einer orangeroten Lösung vollständig ab ($\delta^{31}\text{P} = 38.3$; 15z).

Versuch 23 Darstellung von Alkyl(phenyl)cyanphosphanen 16a - 1

Die aus 522 mg (0.97 mmol) $(\text{PhP})_5$ und 303.0 mg (4.84 mmol) Bu_4NCN in 10 ml THF entstehende Lösung wurde bei 5 °C mit 0.3 ml (4.84 mmol) MeI versetzt. Nach Abtrennung des quantitativ ausfallenden Bu_4NI wurde das Filtrat destilliert, wobei 16a bei 60 °C (Bad)/ 10^{-3} Torr als farbloses Öl übergang ($\delta^{31}\text{P}$ (CDCl_3) = -47.9 (s, 16a); ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten s. Tab. 9).

Infolge rascher Oxidation beim Einwiegen fielen die C, H, N-Werte zu niedrig aus. Nach Durchleiten von Luft durch eine Lösung von 16a in CDCl_3 verschwand sein ^{31}P -Signal zugunsten von 18.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3) : $\delta = 40.7$ (q, $\text{PhMeP}(\text{O})\text{CN}$ 18, $J_{\text{PCH}} = 13.1$ Hz).

In analoger Weise wurde eine Lösung, die 1.0 mmol 13z (nach Versuch 17a) in 2 ml THF enthielt, mit n ml (1.0 mmol) Alkylhalo-

genid umgesetzt und destillativ isoliert. Die Produkte sind farblose Öle mit starkem Eigengeruch (^{13}C -, ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten s. Tab. 9).

Tab. 6 : Zugabemengen des Alkylhalogenids (in ml), Sdp. ($^{\circ}\text{C}/\text{Torr}$), Anteil am Gesamtphosphor in % (in der Reaktionslösung) sowie C, H, N-Werte von 16.

ml RX	Produkt	Sdp.	Anteil an (PhP) ₅ <u>16</u>		C, H, N-Werte
0.05 ml MeI	<u>16a</u>	54/10 ⁻³	16	84	C ₈ H ₈ PN (141.1) Ber. Gef. C 64.43 C 58.99 H 5.41 H 5.09 N 9.39 N 8.78
0.07 ml EtBr	<u>16b</u>	50/10 ⁻⁴	4	96	C ₉ H ₁₀ PN (163.15) Ber. Gef. N 8.58 N 7.24
0.11 ml BuCl	<u>16c</u>	nicht dest.	8	92	
0.12 ml ^c HexCl	<u>16d</u>	nicht dest.	4	96	
0.12 ml BzlBr	<u>16e</u>	150/10 ⁻⁴	11	89	
0.08 ml MeCOCH ₂ Cl	<u>16f</u>	(a)	67	33	
0.11 ml EtOOCCH ₂ Br	<u>16g</u>	nicht dest.	22	78	
0.06 ml CH ₂ Cl ₂	<u>16h</u>	160/10 ⁻⁴ (b)	40	60	
0.09 ml BrCH ₂ CH ₂ Br	<u>16i</u>	nicht dest.	50	50	

(a) nicht destillierbar, (b) Bu₄NCl sublimiert mit über

Versuch 24 Darstellung der Alkyl(phenyl)phosphanoxide 17a - e, 1

Die aus 1.90 g (3.53 mmol) (PhP)₅, 4.73 g (17.63 mmol) und 2.1 ml (17.63 mmol) BzlBr in 10 ml THF bereitete Lösung von 16e wurde mit 0.64 ml (33.3 mmol) Wasser 1 d bei 70 $^{\circ}\text{C}$ gehalten. Nach Abziehen des THF wurde der Rückstand mit Benzol extrahiert, die benzolische Lösung eingedampft und 17e als farbloses Pulver erhalten, Ausb. 2.91 g (13.45 mmol), 76 %, Schmp. 112 - 114 $^{\circ}\text{C}$ (119 - 120 $^{\circ}\text{C}$ [245]).

C₁₃H₁₃OP (216.2) Ber. C 72.21; H 6.06
Gef. C 71.82; H 6.47

In analoger Weise wurden erhalten (^{31}P -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten siehe Tab. 9):

$\underline{16} + \text{H}_2\text{O}$	$\delta^{31}\text{P}$ (Zuordnung, Anteil am Gesamtphosphor in %) in THF, Raumtemperatur
<u>16a</u>	23.5 (<u>17a</u> , 43 %); 40.7 (<u>18</u> , 50 %); 23.0 (a, 7 %)
<u>16b</u>	36.2 (<u>17b</u> , 72 %); 45.0 (6 %, EtPhP(O)H); 20.1 und 16.0 (a, 22 %)
<u>16c</u>	29.8 (<u>17c</u> , 75 %); 45.1 (5 %); 12.5 und 3.0 (a, 20 %)
<u>16d</u>	38.3 (<u>17d</u> , 88 %); 15.0 (a, 12 %)
<u>16e</u>	31.0 (<u>17e</u> , 90 %); 39.5 (3 %); 18.0 und 15.2 (a, 7 %)
<u>16h</u>	13.0 und 28.0 (a, 100%)
<u>16i</u>	14.6 (<u>17i</u> , 46 %); 26.2 und 15.5 (a, 54 %)

(a) Produkte, die aus der Hydrolyse von $(\text{PhP})_5$ entstammen, z.B. PhP(O)H(OH)

Versuch 25 Umsetzung von 13z mit Diphenylchlorphosphan

187.9 mg (0.35 mmol) $(\text{PhP})_5$ und 467.2 mg (1.74 mmol) Bu_4NCN in 3 ml THF wurden bei -60°C mit 0.31 ml (1.74 mmol) Ph_2PCl versetzt. Dabei hellte sich die gelbe Lösung auf. Bei -60°C und nach dem Auftauen wurde von der Lösung ein ^{31}P -NMR-Spektrum aufgenommen.

$\delta^{31}\text{P}$	Zuordnung	Prozentanteil am Gesamtphosphor bei	
		-60°C	25°C
82.6	Ph_2PCl	18	25
- 4.8; -48.2	$(\text{PhP})_5$, $(\text{PhP})_4$	12	23
-15.4	Ph_2PPPh_2	7	15
AB A - 4.7 B -52.9 J_{AB} 201.4 Hz	$\text{Ph}_2\text{P}^{\text{A}}-\text{P}^{\text{B}}\text{PhCN}$	42	16
-34.0	Ph_2PCN <u>241</u>	21	25
26.0	PhPClCN	0	3
	$\delta^{31}\text{P}$ -Mittelwert [241,246] $\text{PhPCl}_2/\text{PhP(CN)}_2 = 43$ $\text{Ph}_2\text{PCl/PCl(CN)}_2 = 24$		

Versuch 26 Umsetzung von $(\text{PhP})_5$ mit Tris(dimethylamino)cyclopropenyliumiodid bzw. -chlorid [249]

In einem NMR-Röhrchen wurden 80.3 mg (0.15 mmol) $(\text{PhP})_5$ in 1.5 ml CH_2Cl_2 oder in 2 ml THF gelöst und mit 220.8 mg (0.74 mmol) $(\text{NMe}_2)_3\text{C}_3^+ \text{I}^-$ bzw. mit 152.1 mg (0.74 mmol) $(\text{NMe}_2)_3\text{C}_3^+ \text{Cl}^-$ versetzt. Nach 1 d wurde ein ^{31}P -NMR-Spektrum aufgenommen, das zeigte, daß das $(\text{PhP})_5$ noch unverändert vorlag.

Versuch 27 Umsetzung von $(\text{PhP})_5$ mit Dimethylcarbamoyllithium [247]

In einem 100 ml-Schlenkolben wurden 1.42 ml (10 mmol) $^i\text{Pr}_2\text{NH}$ (über CaH_2 dest.) in 30 ml THF gelöst und bei -78°C mit 8.33 ml (10 mmol) einer 1.2 M Lösung von BuLi in n-Hexan umgesetzt. Dann gab man mit der Spritze 0.77 ml (10 mmol) DMF zu und ließ 1 h bei -78°C rühren. Anschließend wurden 216 mg (0.4 mmol) $(\text{PhP})_5$, gelöst in 5 ml THF, tropfenweise zugegeben, wobei sich die Reaktionsmischung rotorange färbte. Nach 3 h wurde aufgetaut. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte außer den Signalen von $(\text{PhP})_n$ keine weiteren. Auch in einer Lösung, die vor dem Auftauen vermessen wurde, waren neben $(\text{PhP})_n$ keine weiteren phosphorhaltigen Verbindungen enthalten. Auch der Zusatz von 1.6 ml (10 mmol) [12]Krone-4 bewirkte keinen Abbau von $(\text{PhP})_5$.

Versuch 28 Umsetzung von $(\text{PhP})_5$ mit Lithiumdiazooessigsäureethylester [248]

In einem 50 ml-Schlenkolben wurden 0.25 ml (2.35 mmol) Diazoessigsäureethylester in einer Mischung aus 7.5 ml Et_2O und 2.5 ml THF vorgelegt und auf -100°C (Isopropanol/fl. Stickstoff) abgekühlt. Dann tropfte man 1.84 ml (2.35 mmol) einer auf -70°C vorgekühlten 1.3 M Lösung von BuLi in n-Hexan langsam zu, wobei sich die Lösung kräftigrotbraun färbte. Anschließend gab man eine ebenfalls auf -70°C vorgekühlte Lösung von 235.8 mg (0.47 mmol) $(\text{PhP})_5$ in 2 ml THF langsam zu und ließ nach 10 min Rühren auftauen. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Lösung zeigte nur die Signale von $(\text{PhP})_n$.

Versuch 29 Umsetzung von $(\text{PhP})_5$ mit $[12]\text{Krone-4-Lithiumacetylid}$

216 mg (0.4 mmol) $(\text{PhP})_5$ wurden in 5 ml THF gelöst und bei Raumtemperatur unter Rühren mit 13.3 ml (4.0 mmol) einer 0.3 M Suspension von Lithiumacetylid in THF sowie mit 0.64 ml (4.0 mmol) $[12]\text{Krone-4}$ versetzt. Nach 30 min wurde vom Ungelösten abgefrittet. Aus dem Filtrat schied sich bei 5 °C eine ölige, sich nicht verfestigende Phase ab. Längere Reaktionszeiten mit und ohne Kronenether verminderten laut ^{31}P -NMR-Spektrum den Anteil des A_2B -Systems am löslichen Gesamtphosphor.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF, nach 30 min vom Ungelösten abgefrittet):

$\delta = -4.7$ (m, $(\text{PhP})_5$); $\delta = -22$ (s, $(\text{PhP})_6$); $\delta = -48$ (s, $(\text{PhP})_4$) insgesamt 58 %; A_2B : $\delta_{\text{A}} = 31.9$; $\delta_{\text{B}} = -22.6$; $J_{\text{AB}} = 258.2$ Hz (58k, 30 %); Signale mit $\delta = -44$ bis -52 , sowie bei $\delta = -12$, -13 , -19 und -20 (insgesamt 12 %).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF, nach 1 d vom Ungelösten abgetrennt):

$\delta = -24.1$ (s, 15 %) und breiter Signalberg von $\delta = 30$ bis 10.

Versuch 30 Umsetzung von $(\text{PhP})_5$ mit $[18]\text{Krone-6-Natriumacetylid}$

19.7 ml (5.33 mmol) einer 13 %igen Lösung von Natriumacetylid in Xylol wurden in einem 100 ml-Schlenkolben vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 572.4 mg (1 mmol) $(\text{PhP})_5$ gelöst in 5 ml THF, sowie mit 1.41 g (5.33 mmol) $[18]\text{Krone-6}$ versetzt. Die sich rasch braun färbende Suspension wurde nach 30 min vom Ungelösten abgetrennt. Aus dem eingeeengten Filtrat schied sich nach 2 Wochen bei 5 °C lediglich eine ölige Phase ab, die sich nicht verfestigte. Bei Verwendung eines Überschusses an Natriumacetylid wurde der Anteil des A_2B -Systems am löslichen Gesamtphosphor laut ^{31}P -NMR-Spektrum nur geringfügig verbessert.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF, nach 30 min vom Ungelösten abgefrittet):

$\delta = 3.3$ (m, $(\text{PhP})_5$); $\delta = -22.3$ (s, $(\text{PhP})_6$); $\delta = -48.2$ (s, $(\text{PhP})_4$) insgesamt 89 %; A_2B : $\delta_{\text{A}} = 31.1$; $\delta_{\text{B}} = -23.1$; $J_{\text{AB}} = 258.3$ Hz (58k, 11 %);

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF, nach 1 d): breite Signalberge von $\delta = 40$ bis 6.

Versuch 31 Umsetzung von $(\text{PhP})_5$ mit Lithiumacetylid (Ethylen-
diaminkomplex)

108 mg (0.2 mmol) $(\text{PhP})_5$ wurden in 2 ml THF gelöst und mit 92.0 mg (1.0 mmol) Lithiumacetylid versetzt. Auch nach mehrtägigem Rühren bei Raumtemperatur lag das $(\text{PhP})_5$ unverändert vor und das Lithiumacetylid blieb ungelöst als Bodensatz zurück. Wurde die Suspension zum Rückfluß erhitzt, reagierte das Acetylid zum Teil ab.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): $\delta = 28$ (s) und $\delta = -40.9$ (s), insgesamt 20 %, breiter Signalberg von $\delta = 39$ bis -30 (80 %).

Gab man zu dieser Lösung 2 ml DMSO zu, so zeigte das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: $\delta = -87.3$ (s, 6 %, 19); breiter Signalberg von $\delta = 29$ bis -30 (64 %) und weitere unidentifizierte Produkte mit $\delta = 23$, -42 , und -87 (30 %).

Versuch 32 Umsetzung von Phenylcyanphosphid 13z mit Lithiumace-
tylid (Ethyldiaminkomplex)

Zu einer rotorangen Lösung von 0.83 mmol 13z (dargestellt nach Versuch 17a) in 2 ml THF wurden 76.4 mg (0.83 mmol) Lithiumacetylid gegeben. Auch nach mehreren Tagen war das Signal von 13z ($\delta = -109$) als einziges phosphorhaltiges Produkt zu erkennen.

Nach Zusatz von 0.5 ml DMSO färbte sich die Lösung blutrot, das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - NMR-Spektrum zeigte nach 1 h neben dem Signal von 13z das von 19 ($\delta = -87.1$, 7 %).

Versuch 33 Umsetzung von $(\text{PhP})_5$ mit Lithiumphenylacetylid

0.34 ml (3.1 mmol) Phenylacetylen wurden in 5 ml THF vorgelegt und bei Raumtemperatur unter Rühren mit 2 ml (3.0 mmol) einer 1.5 M Lösung von BuLi in n-Hexan versetzt. Nach 30 min Rühren gab man 324.2 mg (0.6 mmol) $(\text{PhP})_5$, gelöst in 3 ml THF, zu und frittete nach 30 min vom Ungelösten ab.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF) : $\delta = -97.1$ (s, 57 %, 20); ABC: $\delta_{\text{A}} = 57.2$, $\delta_{\text{B}} = -66.7$, $\delta_{\text{C}} = 50.2$, $J_{\text{AB}} = 276.7$ Hz, $J_{\text{BC}} = 245.4$ Hz, $J_{\text{AB}} = 1.8$ Hz (58d², 30 %); $\delta = 38.3$, 31.4 , 72.2 (s, insgesamt 13 %)

Versuch 34 Umsetzung von $(\text{PhP})_5$ mit sekundären Aminen

In einem NMR-Röhrchen wurden 108.0 mg (0.2 mmol) $(\text{PhP})_5$ in 1.5 ml THF gelöst und bei Raumtemperatur mit 1.0 mmol sekundärem Amin (Et_2NH , $^1\text{Pr}_2\text{NH}$, Morpholin, MePhNH und Ph_2NH) versetzt. Auch nach mehreren Tagen bei 60 °C lag das Cyclophosphan, wie das ^{31}P -NMR-Spektrum der Lösungen zeigte, unverändert vor.

Versuch 35 Umsetzung von $(\text{PhP})_5$ mit Dialkylamiden LiNR_2
($\text{NR}_2 = \text{NEt}_2$, N^1Pr_2 , Mph, Tmp) und [18]Krone-6-Natriumdimethylamid sowie mit LiNMePh und LiNPh_2

5.0 mmol R_2NH ($\text{R} = \text{Et}$, ^1Pr) in 5 ml THF bei -78 °C und 3.4 ml einer 1.5 M Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan wurden 30 min gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt. Zu 216 mg (0.4 mmol) $(\text{PhP})_5$ in 4.0 ml THF wurden so viel der vorstehenden Lösung zugegeben, daß das jeweils angegebene Verhältnis NR_2^-/PhP zustandekam. Nach 1 d Rühren bei 25 °C und Reduzieren der Lösung auf 4 ml wurde jeweils ein ^{31}P -NMR-Spektrum (Tab. 11a,b) aufgenommen, einschließlich des Signals eines als Kapillare eingebrachten P_4O_6 -Standards. Die Signalintensitäten der Gleichgewichtspartner sind bis zum Verhältnis 0.2 auf das P_4O_6 -Signal, danach auf die Gesamtintensität bezogen und als Prozentanteile an den eingebrachten PhP-Einheiten angegeben.

Tab. 11a:

$\text{NEt}_2^-/\text{PhP}$		0.1	0.125	0.2	0.3	0.4	0.5	0.67	1.0	2.0	3.0
$(\text{PhP})_5$		85	57	42	28	16	8	0	0	0	0
$(\text{PhP})_3\text{NEt}_2^-$ <u>21b</u>	} 3		9	18	29	33	28	21	13	5	0
$(\text{PhP})_2\text{NEt}_2^-$ <u>22b</u>			4	12	43	51	64	79	87	95	100

Tab. 11 b:

$\text{N}^1\text{Pr}_2^-/\text{PhP}$		0.2	0.3	0.33	0.4	0.5	0.67	1.0	2.0	3.0
$(\text{PhP})_5$		56	70	59	37	9	3	0	0	0
$(\text{PhP})_3\text{N}^1\text{Pr}_2^-$ <u>21c</u>	} 5		20	24	33	33	31	21	8	0
$(\text{PhP})_2\text{N}^1\text{Pr}_2^-$ <u>22c</u>			10	17	31	57	66	79	92	100

Für das NR_2^-/PhP -Verhältnis = 1 wurden Umsetzungen in gleicher Weise auch mit Lithium-2,2',6,6'-tetramethylpiperidid und Lithiummorpholid durchgeführt. Bei diesem Verhältnis entstanden in jedem Fall (auch mit dem größtenteils nur suspendiert vorliegenden LiMph) kräftig rote Lösungen.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren siehe Tab. 12., Umsetzung mit LiTmp : $(\text{PhP})_3\text{Tmp}^-$ (?) nicht aufgelöste Signale bei $\delta = 49, -9, -69$ (20 % der Gesamtintensität); $(\text{PhP})_2\text{Tmp}^-$ (80 %). Umsetzung mit LiMph : nur $(\text{PhP})_2\text{Mph}^-$.

Aus den nach dem Eindampfen verbleibenden Ölen ließ sich in keinem Fall (durch Behandeln mit Et_2O oder Hexan) eine kristalline Fraktion abscheiden.

Wie vorstehend wurden N-Methylanilin und Diphenylamin mit Buli in die Lithiumamide übergeführt. Diese setzten sich mit $(\text{PhP})_5$ in THF auch bei mehrtägigem Rückflußkochen nicht um.

In gleicher Weise wurde für das Verhältnis $\text{NR}_2^-/\text{PhP} = 1$ $(\text{PhP})_5$ mit [18]Krone-6-Natriumdimehylamid (als Suspension in THF) umgesetzt. Da nach 5 d Rühren das Cyclophosphan immer noch zu ca. 50 % unumgesetzt war, lag in der eingesetzten Amidsuspension womöglich das Amin nur teilweise metalliert vor.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): $\delta = -4.9$ (m, $(\text{PhP})_5$, 50 %); AB: $\delta_A = 70.4$, $\delta_B = -92.5$, $J_{AB} = 453$ Hz (32 %, 22a); AB: $\delta_A = 82.0$, $\delta_B = -99.5$, $J_{AB} = 466.1$ Hz (10 %); AB: $\delta_A = 81.9$, $\delta_B = -98.8$, $J_{AB} = 462.0$ Hz (5 %), $\delta = 7.5$ (s, 3 %).

Wurde die Reaktion nach 1 d durch Abtrennung des suspendierten Feststoffes unterbrochen, so zeigte sich im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Lösung: AB: $\delta_A = 70.4$, $\delta_B = -92.5$, $J_{AB} = 452.7$ (35 %, 22a), $\delta = -4.9$ (m, $(\text{PhP})_5$, 65 %).

Die ^{31}P - und ^{13}C - Daten von 22a - 22e finden sich in Tab. 12, Kap. 8.3.. Für 22b zeigt das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum neben den in Tab. 12 aufgelisteten Werten: $\delta = 44.0$ (dd, $J_{\text{PNC}} = 13.9$ Hz, $J_{\text{PPNC}} = 3.6$ Hz, NCH_2); $\delta = 14.7$ (d, $J_{\text{PNCC}} = 3.6$ Hz, NCH_2CH_3).

Versuch 36

Umsetzung von $(\text{PhP})_5$ mit Alkoholaten OR^-
(R = Me, $t\text{Bu}$)

a) Zu einer Lösung von 216 mg (0.4 mmol) $(\text{PhP})_5$ in 5 ml THF wurden n mmol ($n = 0.4 - 6$) Kaliumethylat gegeben und 1 d gerührt. Mit zunehmender Menge an KOMe färbte sich die Lösung tiefrot, ab einem OR^-/PhP -Verhältnis von 1:0.5 blieb das zugesetzte KOMe z. T. ungelöst.

$\delta^{31}\text{P}$	Zuordnung	Anteile der Produkte in % am löslichen Gesamtphosphor beim jeweiligen OR^-/PhP -Verhältnis				
		0.2	0.33	0.5	1.0	3.0
- 4.9	$(\text{PhP})_5$	80	68	56	53	45
AB A -108.9 B 86.8 J_{AB} 459.7 Hz -159.5	$\text{PhP}_A-\text{P}_B\text{PhOMe}$ <u>23a</u> ?	6 14	19 13	33 11	36 11	41 14

b) Zu einer Lösung von 300 mg (0.55 mmol) $(\text{PhP})_5$ in 3 ml THF wurden 311.6 mg (2.77 mmol) Kaliumtert.butylat, gelöst in 10 ml THF, zugegeben und kräftig gerührt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der kräftig orange gefärbten Lösung zeigt: AB: $\delta_A = -79.1$, $\delta_B = 75.5$, $J_{\text{AB}} = 435.4$ Hz (80 %, 23b); AB: $\delta_A = -79.9$, $\delta_B = -105.6$, $J_{\text{AB}} = 451.1$ Hz, 20 %).

Versuch 37

Umsetzung von $(\text{PhP})_5$ mit Dialkylamiden LiNR_2 und Alkylhalogeniden $\text{R}'\text{X}$

5.18 ml (50 mmol) Diethylamin in 45 ml THF auf -78°C gekühlt und 33.3 ml einer 1.5 M n-Hexanlösung von n-Butyllithium wurden 30 min gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt. Zur klaren Lösung wurden 5.40 g (10 mmol) $(\text{PhP})_5$ sowie nach 2 h Rühren und Kühlen auf 0°C 3.70 ml (50 mmol) Ethylbromid zugegeben. Dabei entfärbte sich die rote Lösung zu hellgelb und Lithiumbromid fiel aus. Die Lösung enthielt nach ^{31}P -NMR (s. Tab. 12) 91 % der

PhP-Einheiten als Diastereomerengemisch von Et(PhP)₂NEt₂-24ba. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der zähflüssige Rückstand destilliert. Bei 65 - 70 °C bei 10⁻² Torr ging EtPhPNEt₂ 25 als farblose Flüssigkeit über.

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): s. Tab. 12;

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 143.4 (d, J_{PC} = 17.8 Hz, C-1); δ = 130.0 (d, J_{PC} = 16.0 Hz, C-o); δ = 128.0 (d, J_{PC} = 4.3 Hz, C-m); δ = 127.4 (s, C-p); δ = 44.2 (d, J_{PC} = 14.6 Hz, NCH₂); δ = 21.0 (d, J_{PC} = 12.8 Hz, PCH₂); δ = 15.3 (d, J_{PC} = 2.9, NCH₂CH₃); δ = 9.7 (d, J_{PC} = 18.7 Hz, PCH₂CH₃).

¹H - NMR (CDCl₃) : δ = 7.3 (m, C₆H₅); δ = 2.96 (dq, J_{PNCH} = 9 Hz, J_{HCCH} = 7.1 Hz, NCH₂); δ = 1.76 (m, PCH₂); δ = 1.25 (dt, J_{PCCH} = 17.6 Hz, J_{HCCH} = 7.1 Hz, PCH₂CH₃); δ = 1.00 (dt, J_{PNCCH} = 1.0 Hz, J_{HCCH} = 7.1 Hz, NCH₂CH₃).

Der Destillationsrückstand bestand nach seinem ³¹P-NMR-Spektrum aus Et(PhP)₂NEt₂ (21 %, 24ba), (PhP)₅ (52 %) und Et(PhP)₂Et (27 %, δ = -26.3 und -19.8, Diastereomerengemisch, 51c).

Wie vorstehend wurden jeweils 216 mg (0.4 mmol) (PhP)₅ mit 2.0 mmol LiNEt₂, LiN¹Pr₂ oder LiMph und dann mit 2.0 mmol EtBr oder BzIbR umgesetzt (s. für ³¹P{¹H}- und ¹³C{¹H}-NMR-Daten Tab. 12).

Die nach Versuch 35 erhaltene Reaktionslösung aus 0.4 mmol (PhP)₅ und 2 mmol [18-6]NaMe₂ wurde mit 2 mmol EtBr versetzt, wobei das (neben dem unumgesetzten Cyclophosphan, ca. 60 %) vorhandene 22a zu 24a abreagierte (³¹P- und ¹³C-NMR-Daten s. Tab. 12).

Für 24ba wurden neben den in Tab. 12 aufgelisteten ¹³C-NMR-Daten noch gemessen: δ = 46.8 (dd, J_{PNC} = 8.5 Hz, J_{PPNC} = 4.3 Hz, NCH₂), δ = 46.2 (dd, J_{PNC} = 7.9 Hz, J_{PPNC} = 4.3 Hz, NCH₂), Diastereomere; δ = 15.2 (überlagerte Signale von PNCH₂CH₃ und PCH₂); δ = 11.5 (dd, J_{PCC} = 7.9 Hz, J_{PPCC} = 1.5 Hz, PCH₂CH₃), δ = 11.0 (dd, J_{PCC} = 8.6 Hz, J_{PPCC} < 1.0, PCH₂CH₃), Diastereomere.

Versuch 38 Umsetzung von (PhP)₅ mit LiN¹Pr₂ und Me₃SiCl

Zu einer wie oben (Versuch 35) dargestellten Lösung aus 0.4 mmol (PhP)₅ und 2.0 mmol LiN¹Pr₂ wurden 1.13 ml (10 mmol) 2.3-Dimethylbutadien und dann innerhalb von 30 min bei 25 °C 0.25 ml (2.0 mmol) Me₃SiCl zugegeben.

³¹P{¹H}-NMR (THF): δ = -24.9 (Me₂C₄H₄(PhP)₂, 24 % der Gesamtintensität, Lit. [257]: -23 in Benzol); Me₃Si(PPh)₂N¹Pr₂ (s. Tab. 12, 70 %, 24cc); δ = -3.5 (m, (PhP)₅, 6 %).

Versuch 39 Umsetzung von (PhP)₅ mit LiNEt₂ und CF₃COOH

Zu einer nach Versuch 35 bereiteten Lösung aus 0.4 mmol (PhP)₅ und 3.6 ml einer 0.56 M Lösung von LiNEt₂ wurden nach 1 d bei 5 °C 0.19 ml (2 mmol) CF₃COOH zugegeben. Sie entfärbte sich sofort. ³¹P-NMR (THF): δ = -4.9 (m, (PhP)₅, 60 % der Gesamtintensität); δ = -48.4 (s, (PhP)₄, 20 %); δ = -67, -70 (s, H(PhP)₂H, 10 %, Diastereomeregemisch).

Versuch 40 Umsetzung von (PhP)₅ mit Pyrrol-Kalium und [18]Krone-6

324.0 mg (0.6 mmol) (PhP)₅, gelöst in 5 ml THF, wurden mit 316.0 mg (3.0 mmol) Pyrrol-Kalium versetzt und bei Raumtemperatur 2 d gerührt. Wie das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der gelben Suspension zeigte, blieb auch nach mehreren Tagen bei 60 °C (PhP)₅ unumgesetzt. Nach Zugabe von 1.58 g (6.0 mmol) [18]Krone-6 bildete sich eine klare rotorange Lösung, die zum Rückfluß erhitzt wurde. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigte

δ ³¹ P (THF, 25 °C)	Zuordnung	3h	3d (Anteil, %)
AB A: -83.8 B: 66.3 AB: 486.9 Hz	PhP-PhP-NC ₄ H ₄ ⁻ K[18-6] ⁺ 27	49	63
AB A: -36.2 B: 97.5 AB: 387.7	PhP-PhP-C ₄ H ₄ N ⁻ K[18-6] ⁺ 26	25	0
AB A: -92.6 B: 82.6 AB 451.6 Hz	?	10	17
2.3	?	16	20

Versuch 41a Natrium-diphenylphosphinylphenylphosphid 28x

In einem 50 ml Schlenkkolben wurden 2.7 g (5.0 mmol) $(\text{PhP})_5$ in 20 ml THF mit 50 ml (25.0 mmol) einer 0.5 M Lösung von Ph_2PONa in THF versetzt. Die Lösung färbte sich sofort kräftig gelborange und zeigte im ^{31}P -NMR-Spektrum das AB-Spinsystem von 28x. Sie wurde auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingeeengt. Bei 5 °C kristallisierte über Nacht 28x in quaderförmigen, gelben Kristallen aus. Beim Versuch, 28x durch Abfritten, Waschen mit Pentan und Trocknen im HV zu isolieren, entfärbten sich die Kristalle innerhalb weniger Minuten und zerfielen zu einem weißen Pulver. Auch weit vorsichtigere Methoden, wie Abfritten in der Kälte, Waschen mit kaltem THF und anschließendes Trocknen im THF-gesättigten Argonstrom, vertrugen die Kristalle nicht. Einmal farblos gewordenes 28x war nicht mehr in THF, Et_2O , CH_3CN oder Dioxan löslich. Das ^{31}P -NMR-Spektrum in CHCl_3 ($\delta^{31}\text{P} = 21, 24, 29$) zeigte die Zersetzung von 28x an. Nur kurz getrocknete Proben zeigten im ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) einen (mit der Trocknungsdauer sinkenden) Restgehalt von THF:

Trocknungsdauer	Intensitätsverhältnis Phenyl-H : THF-H	Anzahl THF pro <u>28x</u>
1 h	1 : 1.3	2.45
2 h	1 : 0.8	1.51
3 h	1 : 0.3	0.56

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): AB, $\delta_A = -81.5$ (PhP), $\delta_B = 61.0$ (Ph_2PO), $J_{AB} = 442.0$ Hz.

Nach Zugabe von [18]Krone-6 kam es auch zu einer Abscheidung von Kristallen. So erhaltenes 28x zeigte sich gegenüber Isolierungs- und Trocknungsversuchen ebenso empfindlich und zersetzte sich unter Entfärbung. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): AB, $\delta_A = -72.0$ (PhP), $\delta_B = 54.5$ (Ph_2PO), $J_{AB} = 448.0$ Hz.

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{PNa}$ 28x (332,1); nach 5 d bei $5 \cdot 10^{-3}$ Torr/25 °C

Ber. C 65.09, H 4.55

Gef. C 64.75, H 4.73

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer Umsetzung von $(\text{PhP})_5$ mit Ph_2PONa im Verhältnis 1:1 zeigte neben den Signalen von 28x (30 % der Gesamtintensität) nur die Signale von $(\text{PhP})_n$ ($n = 4, 5, 6$).

Versuch 41b Umsetzung von $(\text{PhP})_5$ mit Lithiumdiphenylphosphinit

In einem 25 ml Schlenkkolben wurden 800.0 mg (1.48 mmol) $(\text{PhP})_5$ in 6 ml THF gelöst und mit 16.1 ml (7.4 mmol) einer 0.46 M Lösung von Ph_2POLi versetzt. Auch nach mehrtägigem Rühren setzte sich Ph_2POLi nicht vollständig mit $(\text{PhP})_5$ um.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF, 25 °C): AB, $\delta_A = -80.3$ (PhP), $\delta_B = 62.5$ (Ph_2PO), $J_{AB} = 471.0$ Hz (28z, 17 %); $\delta = 92.0$ (s, Ph_2POLi , 43 %); $\delta = -3.8$ (m, $(\text{PhP})_5$, 40 %).

Es wurde ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 58 °C aufgenommen:

AB, $\delta_A = -80.0$ (PhP), $\delta_B = 62.1$ (Ph_2PO), $J_{AB} = 470.0$ Hz (28z, 11 %); $\delta = 92.0$ (s, Ph_2POLi , 42 %); $\delta = -3.9$ (m, $(\text{PhP})_5$, 46 %).

Wurde diese Probe 1 h bei Raumtemperatur belassen, so stellte sich wieder das Produkt/Edukt-Molverhältnis von 17:83 ein.

Erst auf Zugabe von weiteren 48.2 ml (22.2 mmol) Ph_2POLi bis zu einem Verhältnis $(\text{PhP})_5 : \text{Ph}_2\text{POLi} = 1:20$ reagierte das Cyclophosphan vollständig zu 28z ab.

Der Zusatz von TMEDA zu einer Lösung aus 1.48 mmol $(\text{PhP})_5$ und 7.4 mmol Ph_2POLi bewirkte nur eine geringe Verbesserung des Produkt/Edukt-Molverhältnisses zu Gunsten von 28z.

1 mmol Ph_2POLi n mmol TMEDA		Prozentanteil an der Gesamtintensität		
		Ph_2POLi	$(\text{PhP})_5$	<u>28z</u> AB: $\delta_A = -78.7$, $\delta_B = 60.7$ $J_{AB} = 465.2$ Hz
n =	1	29	20	51
	2	24	15	60
	4	20	11	69
	8	17	11	72

Versuch 41c [12]Krone-4-Lithium-diphenylphosphinyl-
phenylphosphid 28y

In einem 50 ml Schlenkkolben wurden 980.0 mg (1.81 mmol) $(\text{PhP})_5$ in 10 ml THF gelöst und mit 19.6 ml (9.1 mmol) einer 0.46 M Lösung von Ph_2POLi versetzt. Nach Zusatz von 1.5 ml (9.1 mmol) [12]Krone-4 bildete sich nach 2 d ein feinkristalliner, gelber Niederschlag, der vorsichtig abgefrittet, mit kaltem THF gewaschen und im HV kurz getrocknet wurde. Die gelben, stark miteinander verfilzten Kristallnadeln lösten sich in DMF, DMSO oder in viel THF. Die Lösung entfärbte sich aber innerhalb weniger Minuten. Nur in NMP war 28y in Lösung längere Zeit stabil. Bei mehrtägigem Trocknen im HV entfärbten sich die Kristalle und zerfielen zu einem farblosen Pulver.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (NMP): AB, $\delta_A = -71.4$ (PhP), $\delta_B = 55.1$ (Ph_2PO), $J_{AB} = 446.3$ Hz; ^7Li -NMR (NMP): $\delta = 0.2$ (s); Schmp. > 200 °C (Zers.).

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{PLi} + 2$ [12]Krone-4 (668.6) Ber. C 61.07, H 7.09

Gef. C 60.67, H 6.54

Wurde die Lösung von 28y in NMP 1 d bei 30 °C gehalten, so zeigten sich im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum neben dem AB-System von 28y (82 %) noch zwei weitere: AB, $\delta_A = -74.1$, $\delta_B = 59.5$, $J_{AB} = 459.0$ Hz (10 %); AB, $\delta_A = -82.0$, $\delta_B = 65.7$, $J_{AB} = 458.8$ Hz (8 %).

Versuch 42a Natrium-bis(dimethylamino)phosphorylphenylphos-
phid 29x

In einem 25 ml Schlenkkolben wurden 213.0 mg (0.4 mmol) $(\text{PhP})_5$ mit 2.7 ml einer 0.72 M Lösung von $(\text{NMe}_2)_2\text{PONa}$ versetzt und mit 5 ml THF verdünnt. Die gelbe Lösung wurde 1 h gerührt, auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingeeengt und mit CH_3CN bis zur auftretenden Trübung versetzt. Nach 2 d Stehen bei Raumtemperatur erhielt man 29x in gelben, stark miteinander verwachsenen Kristallen. Diese wurden von der Mutterlauge abgetrennt, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und kurz im HV getrocknet.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): AB, $\delta_A = -113.3$ (PhP), $\delta_B = 79.3$ ($\text{PO}(\text{NMe}_2)_2$), $J_{AB} = 424.6$ Hz.

Versuch 42b Lithium-bis(dimethylamino)phosphorylphenyl-
phosphid 29z

In einem 100 ml Schlenkkolben wurden 1.0 g (1.85 mmol) $(\text{PhP})_5$ in 10 ml THF gelöst und bei Raumtemperatur mit 12.5 ml (9.25 mmol) einer 0.74 M Lösung von $(\text{NMe}_2)_2\text{POLi}$ versetzt. Die Lösung färbte sich sofort kräftig gelb. Nach Einengen auf ein Viertel des ursprünglichen Volumens blieb eine gelborange Lösung, aus der sich nach mehreren Tagen bei 5 °C hellgelbe, klare Kristalle abschieden. Sie lösten sich bereits bei 10 °C leicht in der sie umgebenden Mutterlösung wieder auf. Daher trennte man die Kristalle über eine vorher auf -20 °C gekühlte Fritte ab und wusch in der Kälte mit ebenfalls vorgekühltem Pentan nach. Dann wurden die Kristalle mehrere h im HV getrocknet, wobei die Fritte ständig in einem mit Trockeneis gefüllten Dewargefäß kalt gehalten wurde. Beim Trocknen buken die Kristalle zusammen. Wurden sie bei Raumtemperatur im HV getrocknet, so wandelten sie sich unter Aufschäumen in eine amorphe Substanz um. Ausbeute: 1.87 g (7.5 mmol, 81 %), Schmp. 70 - 73 °C (THF schwitzt ab), > 280 °C (Zers.).

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{OP}_2\text{Li}$ (250.1) 29z Ber. C 48.02, H 6.83, N 11.20

29z + 1 THF (322.1) Ber. C 52.19, H 7.82, N 8.69

29z + 2 THF (394.3) Ber. C 54.82, H 8.43, N 7.10

nach Trocknen im HV/-55 °C Gef. C 50.51, H 7.72, N 7.53

nach Trocknen im HV/25 °C Gef. C 43.46, H 6.72, N 8.04

nach Trocknen im HV/60 °C Gef. C 46.82, H 7.20, N 7.09

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): AB, $\delta_{\text{A}} = -111.2$ (PhP), $\delta_{\text{B}} = 81.0$ ($\text{PO}(\text{NMe}_2)_2$), $J_{\text{AB}} = 456.7$ Hz; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_8 -THF): $\delta = 38.3$ (dd, $J_{\text{PNC}} = 4.8$ Hz, $J_{\text{PPNC}} = 3.7$ Hz, NMe_2); $\delta = 130.5$ (pt, $^4J_{\text{PC}} + ^5J_{\text{PC}} = 2.0$ Hz, C-p); $\delta = 126.6$ (dd, $^3J_{\text{PC}} = 4.1$ Hz, $^4J_{\text{PC}} = 1.1$ Hz, C-m); $\delta = 132.0$ (pt, $^2J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}} = 37.2$ Hz, C-o); C-ipso ist zu intensitätsschwach. ^1H -NMR (d_8 -THF): $\delta = 2.54$ (dd, 12 H, $J_{\text{PNCH}} = 11.6$ Hz, $J_{\text{PPNCH}} = 10.1$ Hz, NMe_2); $\delta = 6.6$ und 7.2 (m, 5 H, Phenyl).

Wurde nach 2 Wochen bei Raumtemperatur ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von den in THF gelösten Kristallen aufgenommen, so zeigten sich neben dem AB-System von 29z noch zwei weitere: AB, $\delta_A = -99.5$, $\delta_B = 85.9$, $J_{AB} = 456.0$ Hz (10 %); AB, $\delta_A = -79.7$, $\delta_B = 88.3$, $J_{AB} = 334.4$ Hz (13 %).

Nach 3 Wochen bei -15 °C wurden Kristalle von 29z in THF gelöst und ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen: 29z (68 %), AB, $\delta_A = -99.4$, $\delta_B = 85.9$, $J_{AB} = 455.3$ Hz (32 %).

Versuch 42c [12]Krone-4-Lithium-bis(dimethylamino)phosphorylphenylphosphid 29y

Zu einer Lösung von 522.5 mg (0.96 mmol) $(\text{PhP})_5$ in 8 ml THF wurden mit der Spritze 6.5 ml (4.8 mmol) einer 0.74 M Lösung von $(\text{NMe}_2)_2\text{POLi}$ gegeben. Anschließend fügte man 1.56 ml (9.7 mmol) [12]Krone-4 zu. Nach 1 d bei 5 °C wurden die ausgefallenen, miteinander verwachsenen, gelben Kristalle abgefrittet und kurz im HV bei Raumtemperatur getrocknet. Sie erwiesen sich als gut-löslich in NMP, als mäßig löslich in THF.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): AB, $\delta_A = -104.0$ (PhP), $\delta_B = 76.7$ ($\text{PO}(\text{NMe}_2)_2$), $J_{AB} = 439.9$ Hz (29y, 73 %); AB, $\delta_A = -92.6$, $\delta_B = 71.5$, $J_{AB} = 445.8$ Hz (15 %); AB, $\delta_A = -90.7$, $\delta_B = 81.5$, $J_{AB} = 449.3$ Hz (6 %); AB, $\delta_A = -44.1$, $\delta_B = 44.1$, $J_{AB} = 168.8$ Hz; AB, $\delta_A = -45.2$, $\delta_B = 44.1$, $J_{AB} = 168.7$ Hz (zusammen 6 %).

Versuch 43 Natrium-methanisobutylphosphorylphenylphosphid 30

In einem NMR-Röhrchen wurden 105.3 mg (0.2 mmol) $(\text{PhP})_5$ in 1 ml THF gelöst und bei Raumtemperatur mit 1.5 ml (1.0 mmol) einer 0.66 M Lösung von $\text{Me}(\text{}^1\text{OBu})\text{PONa}$ versetzt. Es entstand sofort eine klare, hellgelbe Lösung. Nach dem Abziehen des THF erhielt man ein gelbes Öl, das sich bei längerem Trocknen im HV zersetzte. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF, Reaktionslösung): AB, $\delta_A = -105.0$ (PhP), $\delta_B = 95.3$ ($\text{Me}(\text{}^1\text{OBu})\text{PO}$), $J_{AB} = 427.5$ Hz (30, 100 % hinsichtlich des als $(\text{PhP})_5$ eingesetzten Phosphors); die Signale bei $\delta = 30$, 24, 21 und 14 entstammten der $\text{Me}(\text{}^1\text{OBu})\text{PONa}$ -Lösung.

Versuch 44a Umsetzung von (PhP)₅ mit Natriumdiethylphosphit

In einem NMR-Röhrchen wurden 123.0 mg (0.23 mmol) (PhP)₅, gelöst in 1 ml THF, mit 0.71 ml (1.14 mmol) einer 1.6 M Lösung von (EtO)₂PONa versetzt. Wie das ³¹P-NMR-Spektrum zeigte, lagen auch nach 1 d die Ausgangsverbindungen unverändert nebeneinander vor. Nach eintägigem Erhitzen der Mischung auf 68 °C wurde erneut ein ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum aufgenommen: AB, δ_A = -42.9 (PhEtP), δ_B = 27.1 (PO(EtO)O), J_{AB} = 119.0 Hz (32, 73 %); δ_A = -42.8 (PhPEt), δ_B = 36.1 (PO(EtO)₂), J_{AB} = 191.0 Hz (43b, 14 %); δ = 152.1 (s, (EtO)₂PONa, 13 %).

Versuch 44b [18]Krone-6-Natrium-diethylphosphorylphenylphosphid 31

116.9 mg (0.22 mmol) (PhP)₅ wurden in 1 ml THF gelöst und mit 0.68 ml (1.1 mmol) einer 1.6 M Lösung von (EtO)₂PONa versetzt. Es entstand zunächst eine blaßgelbe Lösung, die sich auf Zusatz von 285.1 mg (1.1 mmol) [18]Krone-6 sofort kräftig gelb färbte. Ein ³¹P-NMR-Spektrum der Lösung nach 10 min zeigte nur das AB-System von 31. Weitere zeitabhängige ³¹P-NMR-Messungen belegten die ständige Abnahme von 31 und das Entstehen zweier neuer AB-Spinsysteme, 32 und 43b. Nach 4 d waren nur noch die Signale von 32 und 43b zu sehen, während das von 31 ganz verschwunden war.

³¹P{¹H}-NMR (THF, nach 1 d): AB, δ_A = -117.0 (PhP), δ_B = 76.3 (PO(EtO)₂), J_{AB} = 489.0 Hz (31, 53 %); AB, δ_A = -43.0 (PhEtP), δ_B = 23.5 (PO(EtO)O), J_{AB} = 109.2 Hz (32, 7 %); AB, δ_A = -42.8 (PhEtP), δ_B = 36.1 (PO(EtO)₂), J_{AB} = 191.0 Hz (43b, 24 %); AB, δ_A = -101.4, δ_B = 82.6, J_{AB} = 464.7 Hz (ohne Zuordnung, 6 %); δ = 5.1 (s, EtO(O)PHONa, 10 %).

³¹P-NMR (THF, nach 1d): AB, δ_A = -117.0 (dt, ³J_{PH-o} = 5.6 Hz, PhP), δ_B = 76.3 (dq, J_{POCH} = 7.6 Hz, PO(EtO)₂), J_{AB} = 489.0 Hz (31, 53 %); AB, δ_A = -43.0 (d aus qt, s. dazu Abschnitt 9.3., J_{PCCH} = 13.0 Hz, J_{PCH} = -1.5 Hz, ³J_{PH-o} = 7.5 Hz, PhEtP), δ_B = 23.5 (dt, J_{POCH} = 5.0 Hz), J_{AB} = 109.2 Hz (32, 7%); AB, δ_A = -42.8 (d aus qt, J_{PCCH} = 14.0 Hz, J_{PCH} = 2 Hz, ³J_{CH-o} = 8.1 Hz, PhEtP), δ_B = 36.1 (dq, J_{POCH} = 5.1 Hz, PO(EtO)₂), J_{AB} = 191.0 Hz

(43b, 24 %); AB, $\delta_A = -101.4$ (d, verbreitert), $\delta_B = 82.6$ (d, verbreitert), $J_{AB} = 464.7$ Hz (ohne Zuordnung, 6 %), $\delta = 5.1$ (d, $J_{PH} = 609.0$ Hz, EtO(O)PHONa, 10 %).

Intensitäten der ^{31}P -Signale in der Reaktionslösung in Abhängigkeit von t

Zuordnung	nach 20 min	7 h	1 d	4 d (Anteile in %)
<u>31</u>	100	87	53	0
<u>32</u>	0	0	7	26
<u>43b</u>	0	2	24	34
AB A -101.4 B 82.6 $J_{AB} 464.7$ Hz	0	4	6	0
EtO(O)PHONa	0	7	10	40

Versuch 44c Umsetzung von $(\text{PhP})_5$ mit Lithiumdiethylphosphit

In einem 25 ml Schlenkkolben wurden 108.0 mg (1.0 mmol) $(\text{PhP})_5$ in 1 ml THF gelöst und mit 4.2 ml (1.0 mmol) einer 0.24 M Lösung von $(\text{EtO})_2\text{POLi}$ versetzt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte, daß beide Ausgangsverbindungen unumgesetzt vorlagen. Auch die Zugabe von [12]Krone-4 bewirkte keine Reaktion zwischen $(\text{PhP})_5$ und dem Lithiumdiethylphosphit.

Versuch 45 Umsetzung von $(\text{PhP})_5$ mit Natrium- und Lithium-diphenylphosphit

In einem 50 ml Schlenkkolben wurden 540.0 mg (1.0 mmol) $(\text{PhP})_5$ in 6 ml THF gelöst und mit 18.5 ml (5.0 mmol) einer ca. 0.27 M Lösung von $(\text{PhO})_2\text{PONa}$ versetzt. Auch nach mehrtägigem Rühren bei Raumtemperatur oder bei 60 °C sowie die Zugabe von [18]Krone-6 bewirkte keine Umsetzung. Die Zugabe von 21.7 ml (5.0 mmol) einer ca. 0.23 M Lösung von $(\text{PhO})_2\text{POLi}/\text{TMEDA}$ zu einer Lösung von 540.0 mg (1.0 mmol) $(\text{PhP})_5$ in 6 ml THF bewirkte laut ^{31}P -NMR-Spektrum keine Umsetzung.

Versuch 46 Umsetzung von $(\text{PhP})_5$ mit Lithium[TMEDA]- bzw. Natrium(diphenylphosphino)amid

In einem 25 ml Schlenkkolben wurden 216 mg (0.4 mmol) $(\text{PhP})_5$ in 6 ml THF gelöst und mit 4.6 ml (2.0 mmol) einer 0.43 M Lösung von $\text{Ph}_2\text{P-NPhLi/TMEDA}$ in Benzol bzw. mit 4.8 ml (2.0 mmol) einer 0.42 M Lösung von $\text{Ph}_2\text{P-NPhNa}$ in THF versetzt. Auch nach mehrtägigem Rühren bei Raumtemperatur oder unter Rückfluß sowie nach Zusatz von 529.0 mg [18]Krone-6 (zur Lösung, die $\text{Ph}_2\text{P-NPhNa}$ enthielt) zeigte das ^{31}P -NMR-Spektrum keine Umsetzung an.

Versuch 47 Umsetzung von $(\text{PhP})_5$ mit [12]Krone-4-Lithium- bzw. [18]Krone-6-Natrium-bis(diphenylphosphino)amid

In einem 25 ml Schlenkkolben wurden 99.2 mg (0.18 mmol) $(\text{PhP})_5$ in 4 ml THF gelöst und mit 360.0 mg (0.92 mmol) $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NLi}$ bzw. mit 3.4 ml (0.92 mmol) einer 0.27 M Lösung von $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NNa}$ versetzt. Es bildete sich in beiden Fällen eine klare, gelbe Lösung, in der sich nach 1 d eine leichte Trübung zeigte. Auch nach 3 d bei Raumtemperatur oder nach Zusatz von 0.16 ml (0.92 mmol) [12]Krone-4 (zur Lösung, die $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NLi}$ enthielt) bzw. von 243.0 mg (0.92 mmol) [18]Krone-6 (zur Lösung, die $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NNa}$ enthielt) unterblieb eine Reaktion zwischen $(\text{PhP})_5$ und dem Bis(diphenylphosphino)amid.

Versuch 48 Umsetzung von $(\text{PhP})_5$ mit Natrium- bzw. Lithium-diphenylthiophosphinit

In einem NMR-Röhrchen wurden 108.0 mg (0.2 mmol) $(\text{PhP})_5$ in 0.5 ml THF bei Raumtemperatur mit 1.7 ml (1.0 mmol) einer 0.6 M Lösung von Ph_2PSNa versetzt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte keine Umsetzung an. Nach Zugabe von 264.3 mg (1.0 mmol) [18]Krone-6 zeigte sich im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die nachstehend aufgelistete Produktverteilung. Auch bei der ebenso durchgeführten Umsetzung von 0.2 mmol $(\text{PhP})_5$ mit 2.85 ml (1.0 mmol) einer 0.35 M Lösung von Ph_2PSLi und 0.16 ml (1.0 mmol) [12]Krone-4 kam es zu den gleichen Produkten mit vergleichbaren Anteilen am Gesamtphosphor.

$\delta^{31}\text{P}$	Zuordnung	Anteile in % am Gesamtphosphor nach		
		10 min	1 d	9 d
23.0 (s)	$\text{Ph}_2\text{PSNa}[18-6]$	46	16	4
- 5.1 (m)	$(\text{PhP})_5$	46	40	38
61.0 (s)	$\text{Ph}_2\text{PS}_2\text{Na}[18-6]$	5	0	14
-40.8	Ph_2PH	1	3	11
AB A 1.1 B 46.7 J_{AB} 291.8 Hz	$\text{Ph}_2\text{P(S)}-\text{PPh}_2$	0	10	4
-15.1 (s)	$\text{Ph}_2\text{P}-\text{PPh}_2$	2	10	14
49.2 (s)	$\text{Ph}_2\text{P(S)}-\text{P(S)Ph}_2$	0	21	15

Versuch 49 Umsetzung von Phenylcyanphosphid 13z mit Natrium-diphenylthiophosphinit

Zu einer nach Versuch 17a dargestellten Lösung von 1.0 mmol 13z wurden bei Raumtemperatur 1.67 ml (1.0 mmol) einer 0.6 M Lösung von Ph_2PSNa zugegeben. Auch nach mehreren Tagen lagen beide Verbindungen nebeneinander vor.

Versuch 50 Umsetzung von Ph_2PONa , $(\text{EtO})_2\text{PONa}[18-6]$, $(\text{NMe}_2)_2\text{PONa}$ und Ph_2PSNa mit Alkylhalogeniden, Schwefel, Selen und Trimethylchlorsilan zur spektroskopischen Identifizierung von Nebenprodukten bei den folgenden Versuchen 51 - 67

In einem NMR-Röhrchen wurden bei -10°C jeweils 1.0 mmol des Nucleophils mit n mmol Alkylhalogenid, Schwefel, Selen oder Trimethylchlorsilan versetzt und bei Raumtemperatur ein ^{31}P -NMR-Spektrum aufgenommen. Die $\delta^{31}\text{P}$ -Werte und Anteile in % am Gesamtphosphor der entstandenen Produkte sind in Tab. 17 aufgeführt.

Tab. 17: Übersicht über die Produkte bei der Umsetzung der Nucleophile $\text{Ph}_2\text{P}(\text{ONa})$, $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{ONa})$ [18-6], $(\text{NMe}_2)_2\text{P}(\text{ONa})$ und Ph_2PSNa mit RX , S , Se und Me_3SiCl .

Nucleophil (1.0 mmol)	Reaktant	n mmol	$\delta^{31}\text{P}$ (THF, 25 °C) mit Zuordnung und Anteil in % am Gesamtphosphor	[Lit.]
$\text{Ph}_2\text{P}(\text{ONa})$	MeI	1.0	29.5 (Ph_2MePO , 86); 28.4 (8); 18.6 (6)	[296]
	EtBr	1.0	29.2 (Ph_2EtPO , 100)	[297]
	BzIbR	1.0	27.1 (Ph_2BzIPO , 60); 25.9 (40)	
	S	1.0 - 4.0	56.3 ($\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{ONa}$, 100), bei $n = 4/60$ °C nach 1 d ebenso	
	Se	1.0 - 4.0	52.4 ($\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{ONa}$, 100); $J_{\text{PSe}} = 652.8$ Hz (Se-Sat. besitzen 5.5 % der Intensität des Hauptsignals)	
$(\text{EtO})_2\text{P}(\text{ONa})$ [18-6]	Me_3SiCl	1.0	95.6 (29); 26.8 (27); 20.1 (12); 16.2 (24); 11.2 (8)	
	MeI	1.0	30.8 ($\text{Me}(\text{EtO})_2\text{PO}$, 100)	[206]
	EtBr	1.0	33.6 ($\text{Et}(\text{EtO})_2\text{PO}$, 100)	[206]
	BzIbR	1.0	25.8 ($\text{BzI}(\text{EtO})_2\text{PO}$, 100)	
	S	1.0 - 4.0	56.3 ($(\text{EtO})_2\text{P}(\text{S})\text{ONa}$, 100)	
$(\text{NMe}_2)_2\text{P}(\text{ONa})$	Se	1.0 - 4.0	49.4 ($(\text{EtO})_2\text{P}(\text{Se})\text{ONa}$, 100); $J_{\text{PSe}} = 796.1$ Hz (Se-Sat. besitzen 7.8 % der Intensität des Hauptsignals)	[206]
	MeI	1.0	38.6 ($\text{Me}(\text{NMe}_2)_2\text{PO}$, 100)	
	S	1.0; 4.0	68.6 ($(\text{NMe}_2)_2\text{P}(\text{S})\text{ONa}$, 100)	
	Se	1.0; 4.0	64.9 ($(\text{NMe}_2)_2\text{P}(\text{Se})\text{ONa}$, 100), $J_{\text{PSe}} = 681.2$ Hz (Se-Sat. besitzen 5.5 % der Intensität des Hauptsignals)	
	S	1.0; 2.0	61.0 ($\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{ONa}$, 100)	

Versuch 51 Natrium-diphenylphosphinylphenyldithio-
phosphonat 33

In einem NMR-Röhrchen wurden 1.5 mmol 28x (dargestellt nach Versuch 41a) in 1 ml THF mit 96.0 mg (3.0 mmol) Schwefel versetzt. Der Schwefel reagierte unter Aufhellung der gelben Lösung vollständig ab. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR der Reaktionslösung zeigte: AB, $\delta_A = 27.0$ (PhPS_2), $\delta_B = 63.0$ (Ph_2PO), $J_{AB} = 28.1$ Hz (33, 97 %); $\delta = 79.9$ (s, 2 %); $\delta = 57.1$ (s, $\text{Ph}_2\text{P(S)ONa}$, 1 %). Nach Abziehen des THF wurde der Rückstand 1 d lang in n-Hexan gerührt, abgefrittet und im HV getrocknet. Das weiße Pulver löste sich in THF, CH_3CN oder Aceton, Schmp. 78 - 80 °C.

33 $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{OP}_2\text{S}_2\text{Na}$ (396.2) Ber. C 54.56, H 3.81
Gef. C 52.21, H 5.44

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_6 -Aceton): AB, $\delta_A = 24.5$ (PhPS_2), $\delta_B = 62.1$ (Ph_2PO), $J_{AB} = 26.5$ Hz; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_6 -Aceton): $\delta = 138.3$ (dd, $J_{\text{PC}} = 65.9$ Hz, $J_{\text{PPC}} = 21.2$ Hz, C-i), $\delta = 133 - 127$ (überlagert, Phenyl).

In gleicher Weise wurden 1.5 mmol 28x mit a) 48.0 mg (1.5 mmol) bzw. mit b) 144.0 mg (4.5 mmol) Schwefel versetzt, wobei der Schwefel in a) sofort abreagierte, in b) teilweise als Bodensatz ungelöst zurückblieb.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF, Reaktionslösung in a): AB, $\delta_A = -81.5$, $\delta_B = 61.0$, $J_{AB} = 442.0$ Hz (28x, 44 %); AB, $\delta_A = 27.0$, $\delta_B = 63.0$, $J_{AB} = 28.6$ Hz (33, 53 %).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF, Reaktionslösung in b): AB, $\delta_A = 26.4$, $\delta_B = 62.9$, $J_{AB} = 27.7$ Hz (33, 35 %); $\delta = 80.2$ (20 %), nicht zugeordnete Signale bei $\delta = 106 - 30$ und $\delta = 14$ (s, breit) 45 %.

Versuch 52 Lithium-bis(dimethylamino)phosphorylphenyl-
dithiophosphonat 34

In einem 25 ml Schlenkkolben wurden 540.0 mg (1.0 mmol) $(\text{PhP})_5$ in 10 ml THF gelöst und mit 6.75 ml (5.0 mmol) einer 0.74 m Lösung von $(\text{NMe}_2)_2\text{POLi}$ versetzt. Dann gab man bei -5 °C portions-

weise unter Rühren 320.0 mg (10.0 mmol) Schwefel zu, wobei sich die gelbe Farbe der Lösung aufhellte. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - NMR Spektrum der Reaktionslösung zeigte: AB, $\delta_A = 33.3$ (PhPS_2), $\delta_B = 57.6$ ($\text{OP}(\text{NMe}_2)_2$), $J_{AB} = 168.1$ Hz (34, 96 %); $\delta = 61.0$ (s, $(\text{NMe}_2)_2\text{PS}_2\text{Li}$, 4 %). Nach Abziehen des Lösungsmittels verblieb ein öliges Rückstand, der über Nacht mit Pentan gerührt wurde und sich dabei verfestigte. Dann frittete man ab, wusch das farblose Pulver mit Pentan und trocknete im HV. Löslich in THF, CH_3CN und CHCl_3 , Ausbeute: 1.21 g (3.85 mmol, 77 %), Schmp. 77 - 78 °C (Zers. unter Aufschäumen).

34 $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{P}_2\text{S}_2\text{ON}_2\text{Li}$ (314.1) Ber. C 38.23, H 5.45, N 8.91
Gef. C 37.63, H 7.11, N 7.43

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - NMR (CDCl_3): AB, $\delta_A = 34.6$ (PhPS_2), $\delta_B = 58.5$ ($\text{OP}(\text{NMe}_2)_2$), $J_{AB} = 182.6$ Hz; ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.58$ (dd, $J_{\text{PNCH}} = 9.5$ Hz, $J_{\text{PPNCH}} = 1.2$ Hz, 12 H, NMe), $\delta = 7.3$ und 8.1 (m, 5 H, Phenyl);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 36.8$ (s, breit, $J_{\text{PNC}} = 2.0$ Hz, NMe), $\delta = 129.6$ (s, $^4J_{\text{PC}} < 1$ Hz, C-p), $\delta = 126.7$ (d, $^3J_{\text{PC}} = 11.8$ Hz, C-m), $\delta = 131.5$ (d, $^2J_{\text{PC}} = 12.2$ Hz, C-o), $\delta = 137.3$ (dd, $^1J_{\text{PC}} = 64.7$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 23.8$ Hz, C-i).

Setzte man, wie vorstehend beschrieben, 1.0 mmol $(\text{PhP})_5$ mit 5.0 mmol $(\text{NMe}_2)_2\text{POLi}$ um und versetzte die Lösung bei -5 °C mit 160.0 mg (5.0 mmol) Schwefel, so zeigte das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach 30 min Rühren: AB, $\delta_A = -111.2$, $\delta_B = 81.0$, $J_{AB} = 457.0$ Hz (29z, 53 %); AB, $\delta_A = 33.7$, $\delta_B = 57.6$, $J_{AB} = 167.1$ Hz (34, 42 %); $\delta = 69.0$ (s, $(\text{NMe}_2)_2\text{P}(\text{S})\text{OLi}$, 5 %).

Versuch 53 [18]Krone-6-Natriumdiethylphosphorylphenyldi-thiophosphonat 35

In einem NMR-Röhrchen wurden bei Raumtemperatur 108.0 mg (0.2 mmol) $(\text{PhP})_5$ mit 0.62 ml (1.0 mmol) einer 1.6 M Lösung von $(\text{EtO})_2\text{PONa}$ und anschließend mit 264.0 mg (1.0 mmol) [18]Krone-6 versetzt. Dann fügte man jeweils a) 32.0 mg (1.0 mmol), 64.0 mg (2.0 mmol) und c) 96.0 mg (3.0 mmol) Schwefel zu und schüt-

telte kräftig um, bis der Schwefel im Fall a) und b) vollkommen abreagiert hatte. Im Fall c) blieb ein Teil des Schwefels ungelöst als Bodenkörper zurück. Aus der nach b) erhaltenen Lösung wurde das THF vollkommen abgezogen und der ölige Rückstand in CDCl_3 aufgenommen.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF, Reaktionslösung aus b): AB, $\delta_A = 12.3$ (PhPS_2), $\delta_B = 51.0$ ($\text{OP}(\text{EtO})_2$), $J_{AB} = 215.0$ Hz (35, 93 %); $\delta = 57.1$ (s, $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{S})\text{ONa}[18-6]$, 7 %); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): AB, $\delta_A = 12.6$, $\delta_B = 51.2$, $J_{AB} = 225.4$ Hz; ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.09$ (t, $J_{\text{PCH}} = 7.1$ Hz, 6 H, Me), $\delta = 4.27$ (dq, $J_{\text{PCH}} = 7.1$ Hz, $J_{\text{POCH}} = 2.7$ Hz, 4 H, CH_2O); $\delta = 8.30$ (m, 5 H, Phenyl); daneben $\delta = 3.58$ (s, 24 H, [18-6]).

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR der Reaktionslösung aus Fall a) zeigte neben den Signalen von unumgesetzten 31 (41 %) die Signale von 35 (52 %) und von $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{S})\text{ONa}[18-6]$ ($\delta = 56.4$, 7 %). Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Fall c) zeigt: AB, $\delta_A = 12.3$, $\delta_B = 51.1$, $J_{AB} = 215.1$ Hz, (35, 80 %); $\delta = 58.0$ (s, $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{S})\text{ONa}[18-6]$, 9 %), $\delta = 106.4$ (s, $(\text{EtO})_2\text{PS}_2\text{Na}[18-6][299]$, 5 %); $\delta = 21.1$ (s, $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{S})\text{OH}[299]$, 6 %).

Versuch 54a Umsetzung von Phenylldithiophosphonsäureanhydrid mit Natriumdiphenylphosphonit

In einem NMR-Röhrchen wurden 171.3 mg (0.5 mmol) $(\text{PhPS}_2)_2$ in 0.5 ml THF suspensiert und mit 2 ml (1.0 mmol) einer 0.5 M Lösung von Ph_2PONa versetzt. Die anfangs gelbe Lösung hellte sich auf, es bildete sich ein feiner Niederschlag.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): AB, $\delta_A = 26.3$ (PhPS_2), $\delta_B = 62.6$ (Ph_2PO), $J_{AB} = 27.8$ Hz (33, 36 %) sowie weitere unzugeordnete Signale bei $\delta = 77$ bis 20 (64 %).

Die Zugabe einer Probe dieser Lösung zu einer nach Versuch 51 dargestellten Lösung von 33 zeigte, daß es sich um identische AB-Systeme handelte.

Versuch 54b Umsetzung von Anisyldithiophosphonsäurean-
hydrid mit Natriumdiphenylphosphinit

In einem 25 ml Schlenkkolben wurden 303.0 mg (0.75 mmol) $(p\text{-MeO-C}_6\text{H}_4\text{-PS}_2)_2$ mit 3 ml einer 0.5 M Lösung von Ph_2PONa versetzt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte: AB, $\delta_A = 43.4$, $\delta_B = 74.9$, $J_{AB} = 48.3$ Hz (19 %), $\delta = 20.8$ (s, Ph_2PHO , 11 %) und breite Signale bei $\delta = 109.7$ und $\delta = 23$ (70 %).

Versuch 54c Umsetzung von Phenylldithiophosphonsäurean-
hydrid mit Natrium-bis(dimethylamino)phosphinit

In einem NMR-Röhrchen wurden 171.3 mg (0.5 mmol) $(\text{PhPS}_2)_2$ in 0.5 ml THF suspendiert und mit 1.4 ml (1.0 mmol) einer 0.72 M Lösung von $(\text{NMe}_2)_2\text{PONa}$ versetzt. Das Dithiophosphonsäureanhydrid reagierte vollständig ab, es entstand eine klare hellgelbe Lösung. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): AB, $\delta_A = 29.8$ (PhPS_2), $\delta_B = 55.8$ ($(\text{OP}(\text{NMe}_2)_2)$), $J_{AB} = 184.5$ Hz (34, 36 %); $\delta = 93.5$ (s, 19 %), $\delta = 92.5$ (s, 45 %).

Versuch 55 Umsetzung von Pyridinio-N-phenyldithiophosphonat
mit [18]Krone-6-Natriumdiethylphosphit

In einem 25 ml Schlenkkolben wurden 1.1 g (3.2 mmol) $(\text{PhPS}_2)_2$ mit 2.55 ml (31.5 mmol) Pyridin versetzt und 1 h bei 110 °C gehalten. Nach dem Erkalten fiel das Pyridinio-N-phenylphosphonsäurebetain auf Zusatz von 2 ml Benzol aus [63]. Man trennte den Feststoff ab, suspendierte ihn in 10 ml THF und versetzte die Suspension mit 2.0 ml (3.2 mmol) einer 1.6 M Lösung von $(\text{EtO})_2\text{PONa}$ sowie mit 846 mg (3.2 mmol) [18]Krone-6.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF, Reaktionslösung): AB, $\delta_A = 12.2$ (PhPS_2), $\delta_B = 51.1$ ($(\text{OP}(\text{EtO})_2)$), $J_{AB} = 215.0$ Hz (35 38 %); $\delta = 7.3$ (s, $(\text{EtO})_2\text{PHO}$, 44 %), $\delta = 106.7$ und $\delta = 107.1$ (zusammen 18 %). Durch Zusammengeben einer Probe dieser Lösung mit einer nach Versuch 53 erhaltenen Lösung von 35 wurde gezeigt, daß es sich bei beiden AB-Systemen um identische Verbindungen handelte.

Versuch 56 Umsetzung von Natriumdiphenylphosphinylphenylphosphid 28x mit Selen

In einem NMR-Röhrchen wurden 1.0 mmol 28x (dargestellt nach Versuch 41a) mit 87.7 mg (1.0 mmol) bzw. mit 157.4 mg (2.0 mmol) Selenpulver versetzt, wobei sich die gelbe Farbe der Lösung aufhellte. Im ersten Fall reagierte das Selen vollständig ab, im zweiten Fall blieb ein Teil ungelöst als Bodenkörper zurück.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (28x/Se = 1:1, THF): δ = 52.2 (s, J_{PSe} = 651.3 Hz, Se-Sat. besitzen 8.2 % der Intensität des Hauptsignals, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{ONa}$, 46 %); δ = -4.7 (m, $(\text{PhP})_5$) und δ = -48.3 (s, $(\text{PhP})_4$), zusammen 28 %; δ = 33.0 (s, 13 %); δ = 14.3 (s, 13 %).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (28x/Se = 1:2, THF): δ = 52.1 (s, J_{PSe} = 652.1 Hz, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{ONa}$, 30 %); δ = -4.7 (m, $(\text{PhP})_5$) und δ = -48.2 (s, $(\text{PhP})_4$, zusammen 27 %); δ = 20.6 (s) und δ = 20.3 (s), zusammen 43 %).

Versuch 57 Umsetzung von Lithium-bis(dimethylamino)phosphorylphenylphosphid 29z mit Selen zu Lithium-bis(dimethylamino)phosphorylphenyldiselenophosphonat 36

In einem 25 ml Schlenkkolben wurden 540.0 mg (1.0 mmol) $(\text{PhP})_5$ in 6 ml THF gelöst und mit 6.75 ml (5.0 mmol) einer 0.74 M Lösung von $(\text{NMe}_2)_2\text{POLi}$ versetzt. Nach Zugabe von 395.0 mg (5.0 mmol) Selen erwärmte sich die Lösung unter Aufhellung der gelben Farbe. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte neben dem AB-System von 29z (25 %) noch: δ = -3.3 (m, $(\text{PhP})_5$, 41 %), δ = 66.4 (s, $(\text{NMe}_2)_2\text{P}(\text{Se})\text{OLi}$, 30 %), δ = 74.7 (s, 4 %).

Wurden zu der wie oben dargestellten Lösung aus 1.0 mmol $(\text{PhP})_5$ und 5.0 mmol $(\text{NMe}_2)_2\text{POLi}$ 790.0 mg (10.0 mmol) Selenpulver gegeben, so entfärbte sich die Lösung unter Erwärmung vollständig. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte: AB, δ_A = 9.9 (PhPSe_2), δ_B = 24.2 (d, $(\text{NMe}_2)_2\text{PO}$), J_{AB} = 102.5 Hz (36, 39 %); δ = -3.9 (m, $(\text{PhP})_5$, 10 %); δ = 66.7 (s, $(\text{NMe}_2)_2\text{P}(\text{Se})\text{OLi}$, 16 %); δ = 59.0 und δ = 48.1 (jeweils s, 15 % und 19 %, ohne Zuordnung).

Versuch 58 Umsetzung von [18]Krone 6-Natrium-diethylphosphorylphenylphosphid 31 mit Selen

In einem NMR-Röhrchen wurden 1.0 mmol 31 (dargestellt nach Versuch 44b) in 2 ml THF mit a) 78.7 mg (1.0 mmol) bzw. mit b) 154.4 mg (2.0 mmol) Selenpulver versetzt, wobei die gelbe Farbe der Lösung verblaßte. Das Selen reagierte in a) vollständig ab, während in b) ein Bodensatz ungelöst zurückblieb. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte in beiden Fällen: $\delta = 49.8$ (s, $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{Se})\text{ONa}$ [18-6], 51 %); $\delta = -5.1$ (m, $(\text{PhP})_5$, 49 %).

Versuch 59a Umsetzung von Natriumdiphenylphosphinylphenylphosphid 28x mit Trifluormethylessigsäure

Zu 0.8 mmol 28x (dargestellt nach Versuch 41a) in 1.6 ml THF wurden bei -10°C langsam aus der Spritze 0.06 ml (0.8 mmol) CF_3COOH gegeben. Die gelbe Lösung entfärbte sich schlagartig. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung bei -10°C zeigte:

$\delta^{31}\text{P}$			J (Hz)	Zuordnung	Anteil in % am Phosphor
ABX	A	- 86.2	AB 226.0	$\text{PhHP}_\text{A}-\text{P}_\text{B}\text{Ph}-\text{P}_\text{X}\text{Ph}_2=\text{O}$ <u>38</u>	10
	B	- 47.0	AX 13.0		
	X	40.5	BX 263.0		
AB	A	- 68.3	AB 208.0	$\text{PhHP}_\text{A}-\text{P}_\text{B}\text{Ph}_2=\text{O}$ <u>37</u>	21
	B	40.7			
		22.2		Ph_2PHO	26
		-125.0		PhPH_2	1
		18.1		$\text{PhPO}(\text{OH})\text{H}$	6
		- 8.6		$(\text{PhP})_5$	}
		- 22.2		$(\text{PhP})_6$	
		- 48.1		$(\text{PhP})_4$	
		26.1		?	}
		15.5			
					6

Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ zeigte: ABMX, $\delta_{\text{A}} = -86.6$ (ddd, $J_{\text{PH}} = 224.0\text{ Hz}$, PhHP), $\delta_{\text{B}} = -47.0$ (dd, verbreitert, $^2J_{\text{PH}}$ nicht zu entnehmen, PhP), $\delta_{\text{M}} = 40.5$ (überlagert mit Signal von 37, Ph_2PO), $J_{\text{AB}} = 226.0\text{ Hz}$, $J_{\text{AM}} = 13.0\text{ Hz}$, $J_{\text{BM}} = 263.0\text{ Hz}$ (38, 10 %); ABX, $\delta_{\text{A}} = -68.0$ (dd, $J_{\text{PH}} = 218.0\text{ Hz}$, PhHP), $\delta_{\text{B}} = 40.7$ (d, verbreitert, $^2J_{\text{PH}}$ nicht zu entnehmen, Ph_2PO), $J_{\text{AB}} = 208.0\text{ Hz}$ (37, 21 %); $\delta = 22.7$ (d, $J_{\text{PH}} = 480.0\text{ Hz}$, Ph_2PHO , 26 %); $\delta = -125$ (t, $J_{\text{PH}} = 199.0\text{ Hz}$, PhPH_2 , 1 %); $\delta = -8.1, -22.4, -48.2$ (m, s, s, $(\text{PhP})_{5,6,4}$, zusammen 30 %); $\delta = 18.1$ (d, $J_{\text{PH}} = 552.0\text{ Hz}$, $\text{PhPO}(\text{OH})\text{H}$, 6 %); $\delta = 15.5$ und 24.6 (s, nicht zugeordnet, zusammen 6 %).

Nach 3 d bei Raumtemperatur zeigte das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: $\delta = -4.8$ (m, $(\text{PhP})_5$, 43 %); $\delta = -22.7$ (s, $(\text{PhP})_6$, 2 %); $\delta = -48.0$ (s, $(\text{PhP})_4$, 6 %); $\delta = -125.0$ (s, PhPH_2 , 2 %), $\delta = 22.3$ (s, Ph_2PHO , 40 %) und weitere Signale bei $\delta = 15, 17$ und 26 (ohne Zuordnung, 7 %).

Versuch 59b Umsetzung von Natriumdiphenylphosphinylphenylphosphid 28x mit Fluorsulfonsäure

Eine Lösung von 0.83 mmol 28x (dargestellt nach Versuch 41a) in 1.5 ml THF wurde bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 0.05 ml (0.83 mmol) vorgekühlter FSO_3H versetzt, wobei sich die gelbe Lösung schlagartig entfärbte. Nach dem Auftauen der Lösung schied sich ein farbloser, flockiger Niederschlag ab.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 20.7$ (s, Ph_2PHO , 30 %); $\delta = -4.6$ (m, $(\text{PhP})_5$, 20 %); $\delta = -48.1$ (s, $(\text{PhP})_4$, 11 %); ABX, ($\delta^{31}\text{P}$ und J s. in Versuch 59, 38, 4 %); AB, ($\delta^{31}\text{P}$ und J s. Versuch 59, 37, 35 %).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF, Raumtemperatur): $\delta = 18.4$ (s, Ph_2PHO , 38 %); $\delta = -5.1$ (m, $(\text{PhP})_5$, 42 %) und weitere Signale bei $\delta = 70$ bis 24 (ohne Zuordnung, 20 %).

Versuch 59c Umsetzung von Natriumdiphenylphosphinylphenylphosphid 28x mit Methanol

In einem NMR-Röhrchen wurden 1.2 mmol 28x in 1.8 ml THF (dargestellt nach Versuch 41a) bei -10°C mit 0.05 ml (1.2 mmol) Methanol versetzt, wobei sich unter Entfärbung der gelben Lösung sofort ein farbloser Niederschlag bildete ($\delta^{31\text{P}}$ (CHCl_3): 24.3, s). Von der Reaktionslösung wurden nach 5, 10 und 20 min sowie nach 4 h ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen (25°C).

$\delta^{31\text{P}}$	Zuordnung	Anteil in % am Gesamtphosphor			
		5 min	nach 10 min	20 min	4 h
AB A - 81.5 B 61.0 $J_{\text{AB}} = 442.0 \text{ Hz}$ -125.1 18.6 - 4.8 32.5 118.1 13.4	<u>28x</u> PhPH ₂ Ph ₂ PHO (PhP) ₅ [299] Ph ₂ P(O)OMe [299] Ph ₂ POMe ?	67 2 4 15 4 0 8	60 11 12 8 4 2 3	37 17 15 2 5 16 9	0 43 6 0 20 20 11

Versuch 60 Umsetzung von Lithium-bis(dimethylamino)phosphorylphenylphosphid 29z mit Trifluormethylessigsäure

In einem NMR-Röhrchen wurden zu einer Lösung von 2.0 mmol 29z in 2.0 ml THF (dargestellt nach Versuch 42b) bei -50°C langsam mit 0.19 ml (2.0 mmol) CF_3COOH versetzt, worauf sich die gelbe Lösung momentan entfärbte. das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte nach dem Auftauen bei Raumtemperatur: $\delta = -3.8$ (m, (PhP)₅, 30 %); $\delta = -48.0$ (PhP)₄, 10 %), $\delta = 24.0$ (s, breit, HP(O)(NMe₂)₂, 40 %); AB, $\delta_{\text{A}} = -90.2$ (PhHP), $\delta_{\text{B}} = 44.0$ (OP(NMe₂)₂), $J_{\text{AB}} = 148.4 \text{ Hz}$ (39, 3 %); $\delta = 16.0$ und 11.1 (s, zusammen 17 %, ohne Zuordnung). Lut $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum betrug bei -45°C der Anteil von 39: 41 %, von HP(O)(NMe₂)₂: 29 % und von (PhP)₅: 30 %.

Versuch 61 Umsetzung von [18]Krone-6-Natriumdiethylphosphorylphenylphosphid 31 mit Trifluormethylsäure

In einem NMR-Röhrchen wurden 1.0 mmol 31 in 1.8 ml THF (dargestellt nach Versuch 44b) bei -50 °C mit 0.09 ml (1.0 mmol) CF_3COOH versetzt, worauf sich die gelbe Lösung momentan entfärbte. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei -50 °C zeigte: AB, $\delta_{\text{A}} = -89.7$ (PhHP), $\delta_{\text{B}} = 33.3$ (OP(EtO) $_2$), $J_{\text{AB}} = 170.1$ Hz (40, 100 %). Das ^{31}P -NMR bei Raumtemperatur zeigte: ABX, $\delta_{\text{A}} = -90.5$ (dd, $J_{\text{PH}} = 215.4$ Hz, PhHP), $\delta_{\text{B}} = 32.8$ (d, OP(EtO) $_2$), $J_{\text{AB}} = 172.1$ Hz (40, 56 %); $\delta = 7.1$ (dqi, $J_{\text{PH}} = 687.1$ Hz, $J_{\text{POCH}} = 9.4$ Hz, (EtO) $_2$ PHO, 24 %), $\delta = -5.1$ (m, (PhP) $_5$, 20 %).

Versuch 62 1-Alkyl-1.2.2-triphenyldiphosphan-2-oxide 41a - c durch Alkylieren von 28x

In einem NMR-Röhrchen wurden 1.0 mmol 28x in 1.5 ml THF (dargestellt nach Versuch 41a) bei -5°C mit 1.0 mmol Alkylierungsmittel versetzt, worauf sich die gelbe Lösung entfärbte und ein farbloser Niederschlag ausfiel. Nach Abtrennung der Natriumsalze wurde das THF abgezogen. Beim Wiederaufnehmen des verbliebenen Öls in Benzol oder in CHCl_3 zeigte sich im ^{31}P -NMR, daß sich 41 bereits teilweise zersetzt hatte.

Versuch 62aa Umsetzung von 28x mit Methyljodid

In einem 25 ml Schlenkkolben wurden 334.0 mg (0.62 mmol) (PhP) $_5$ in 3 ml THF gelöst und mit 6 ml (3.1 mmol) einer 0.5 M Lösung von Ph_2PONa versetzt. Dann gab man bei Raumtemperatur 0.17 ml (3.1 mmol) MeI langsam zu. Aus der Lösung, die sich sofort entfärbte, kristallisierten nach 1 d farblose Nadeln aus, die ^{31}P - und ^1H -NMR-spektroskopisch sowie durch Vergleichssynthese als Me_3PhPI und $\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{PI}$ identifiziert wurden. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der überstehenden Lösung zeigte: $\delta = 31.3$ (s, Ph_2MePO , 21 %), $\delta = 25.3$ (s, 10 %) und weitere Signale bei $\delta = 46$ bis $\delta = 21$ (ohne Zuordnung, 51 %).

Kristalle: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 21.4$ (s, PhMe_3PI , 39 %); $\delta = 20.8$ (s, $\text{Ph}_2\text{Me}_2\text{PI}$, 61 %); ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.57$ (d, $J_{\text{PCH}} = 14.1$ Hz, 9 H, Me), $\delta = 2.89$ (d, $J_{\text{PCH}} = 13.9$ Hz, 6 H, Me), $\delta = 7.7$ (m, 15 H, Phenyl).

Die gleiche Reaktion wurde bei -55°C durchgeführt und bei dieser Temperatur ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF, -55°C): AB, $\delta_{\text{A}} = -49.8$ (PhMeP), $\delta_{\text{B}} = 37.5$ (Ph_2PO), $J_{\text{AB}} = 225.3$ Hz (41a, 61 %); $\delta = 30.5$ (s, Ph_2MePO , 19 %); $\delta = -10.1$ (s, $(\text{PhP})_5$, 20 %).

Nach dem Auftauen der Lösung kristallisierten wieder PhMe_3PI und $\text{Ph}_2\text{Me}_2\text{PI}$ aus, das ^{31}P -NMR-Spektrum der Lösung entsprach dem obigen, aus der Umsetzung bei Raumtemperatur erhaltenen, ^{31}P -NMR-Spektrum.

Versuch 62ab Umsetzung von 28x mit p-Toluolsulfonsäure-methylester bzw. mit Dimethylsulfat

Wie vorne erläutert, wurden 1.0 mmol 28x mit 186.2 mg (1.0 mmol) $\text{p-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{CH}_3$ bzw. mit 0.09 ml Me_2SO_4 umgesetzt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte nach 3 d (bei 25°C) mit dem p-Toluolsulfonsäureester: AB, $\delta_{\text{A}} = -49.4$ (PhMeP), $\delta_{\text{B}} = 34.7$ (Ph_2PO), $J_{\text{AB}} = 213.9$ Hz (41a, 54 %), $\delta = 16.5$ (s, 46 %) und mit Dimethylsulfat: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF, 25°C): AB, (41a, 45 %), $\delta = 17$ (s, 39 %).

Versuch 62b Umsetzung von 28x mit Ethylbromid bzw. mit Ethyliodid

Wie vorne erläutert, wurden 1.0 mmol 28x bei Raumtemperatur und bei -10°C mit 0.08 ml (0.1 mmol) EtBr versetzt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte folgende Produktverteilung:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (THF, Raumtemperatur): AB, $\delta_{\text{A}} = -33.2$ (PhEtP), $\delta_{\text{B}} = 33.7$ (Ph_2PO), $J_{\text{AB}} = 216.2$ Hz (41b, 23 %); $\delta = 28.9$ (s, Ph_2EtPO , 39 %); $\delta = -4.8$ (m, $(\text{PhP})_5$, 38 %). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (THF, -10°C): 41b (51 %), Ph_2EtPO (23 %), $(\text{PhP})_5$ (26 %).

Mit 0.08 ml (0.1 mmol) EtI zeigte sich im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: (THF, Raumtemperatur): AB, $\delta_{\text{A}} = -32.2$ (PhEtP), $\delta_{\text{B}} = 37.0$ (Ph_2PO), $J_{\text{AB}} = 228.2$ (41b, 83 %); $\delta = 22.8$ (17 %).

Versuch 62c Umsetzung von 28x mit Benzylbromid

Wie vorne erläutert, wurden 1.0 mmol 28x mit 0.12 ml (1.0 mmol) BzlBr versetzt. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (THF, Raumtemperatur): AB, $\delta_{\text{A}} = -32.3$ (PhBzlP), $\delta_{\text{B}} = \text{Ph}_2\text{PO}$, $J_{\text{AB}} = 218.0$ Hz, (41c, 100 %).

Versuch 62d Umsetzung von 28x mit Triphenylchlormethan

Wie oben erläutert wurden 1.0 mmol 28x mit 278.6 mg (1.0 mmol) Ph_3CCl versetzt. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF, Raumtemperatur): $\delta = -4.4$ (m, $(\text{PhP})_5$, 55 %); $\delta = 28.1$ (s, $\text{Ph}_2(\text{CPh}_3)\text{PO}$, 14 %); weitere Signale bei $\delta = 40$ bis $\delta = 20$ (nicht zugeordnet, 31 %)

Versuch 63 Vergleichssynthese für PhMe_3PI und $\text{Ph}_2\text{Me}_2\text{PI}$

276.2 mg (2.0 mmol) Me_2PPh bzw. 400.0 mg (2.0 mmol) MePPh_2 wurden in 3 ml THF mit jeweils 0.13 ml (2.0 mmol) MeI versetzt. Unter starker Wärmeentwicklung bildete sich sofort ein weißer Niederschlag, der abgefröhtet, mit THF gewaschen und im HV getrocknet wurde. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-Daten entsprachen denen in Versuch 62aa angegebenen. Durch Zugabe der hier erhaltenen Phosphoniumiodide zu einer Lösung der nach Versuch 62aa erhaltenen zeigte jeweils zwei scharfe Singulets bei $\delta = 21.4$ und 20.8.

Versuch 64 1-Alkyl-1-Phenyl-2.2-bis(dimethylamino)dipho-
phan-2-oxide 42a - c durch Alkylieren von 29z

In einem 25 ml Schlenkkolben wurden 324.0 mg (0.6 mmol) $(\text{PhP})_5$ in 3 ml THF gelöst und bei Raumtemperatur mit 4.1 ml (3.0 mmol) einer 0.74 M Lösung von $(\text{NMe}_2)_2\text{POLi}$ versetzt. Anschließend gab man zu der kräftig gelb gefärbten Lösung bei -5°C 3.0 mmol Alkylhalogenid zu und ließ 10 min rühren. Nach Abziehen des THF verblieb ein zähflüssiger Rückstand, der sich in n-Hexan nur schwer ausrühren ließ. Nach Abhebern des n-Hexans verblieb ein gelber, honigartiger Rückstand, der sich erst nach mehreren Tagen Trocknen im HV verfestigte.

Versuch 64a Umsetzung von 29z mit Methyljodid zu 42a

Wie vorstehend beschrieben, wurden 3.0 mmol 29z mit 0.18 ml (3.0 mmol) MeI versetzt. Die blaßgelbe Reaktionslösung zeigte folgende Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: AB, $\delta_{\text{A}} = -56.3$ (PhMeP), $\delta_{\text{B}} = 46.4$ ($\text{OP}(\text{NMe}_2)_2$), $J_{\text{AB}} = 180.2$ Hz (42a, 88 %); $\delta = 38.7$ (s, $(\text{NMe}_2)_2\text{MePO}$, 12 %).

Nach Lösen des getrockneten Rückstandes (42a) in d_6 -Aceton zeigte das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_6 -Aceton): AB, $\delta_{\text{A}} = -55.1$ (PhMeP), $\delta_{\text{B}} = 47.1$ ($\text{OP}(\text{NMe}_2)_2$), $J_{\text{AB}} = 180.7$ Hz (42a); ^1H -NMR (d_6 -Aceton): $\delta = 2.37$ (d, $J_{\text{PNCH}} = 9.5$ Hz, 6 H, NMe), $\delta = 2.68$ (d, $J_{\text{PNCH}} = 10.5$ Hz, NMe), Diastereomere; $\delta = 1.70$ (dd, $J_{\text{PCH}} = 26.1$ Hz, $J_{\text{PPCH}} = 4.6$ Hz, 3 H, PMe). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_6 -Aceton): $\delta = 4.1$ (dd, $J_{\text{PC}} = 15.4$ Hz, $J_{\text{PPC}} = 2.2$ Hz, PMe), $\delta = 34.9$ (d, $J_{\text{PNC}} = 5.9$ Hz, NMe), $\delta = 35.1$ (d, $J_{\text{PNC}} = 5.9$ Hz, NMe), Diastereomere; $\delta = 129.9$ (dd, $^1J_{\text{PC}} = 14.6$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 5.2$ Hz, C-i), $\delta = 127.3$ (dd, $^3J_{\text{PC}} = 7.3$ Hz, $^4J_{\text{PC}} = 2.9$ Hz, C-m), $\delta = 128.3$ (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.9$ Hz, C-p), $\delta = 132.5$ (dd, $^2J_{\text{PC}} = 19.0$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 5.9$ Hz, C-o).

Versuch 64b Umsetzung von 29z mit Ethylbromid zu 42b

Wie vorstehend beschrieben, wurden 3.0 mmol 29z mit 0.22 ml (3.0 mmol) EtBr versetzt. Die blaßgelbe Reaktionslösung zeigte folgende Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: AB, $\delta_{\text{A}} = -41.8$ (PhEtP), $\delta_{\text{B}} = 44.8$ ($\text{OP}(\text{NMe}_2)_2$), $J_{\text{AB}} = 176.4$ Hz (42b, 100 %). Nach Aufarbeitung (s. oben) erhielt man ein gelbbraunes, kristallines Produkt, das an der Luft schnell zerlief.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_6 -Aceton): AB, $\delta_{\text{A}} = -40.9$ (PhEtP), $\delta_{\text{B}} = 45.6$ ($\text{OP}(\text{NMe}_2)_2$), $J_{\text{AB}} = 179.1$ Hz; ^1H -NMR (d_6 -Aceton): $\delta = 1.08$ (A-Teil eines $\text{A}_3\text{B}_2\text{XY}$ -Spinsystems, $J_{\text{PCCH}} = 19.0$ Hz, $J_{\text{HCCH}} = 7.8$ Hz, $J_{\text{PCH}} = -1.0$ Hz, $J_{\text{PPCCH}} = 1.0$ Hz, 3 H, Me), $\delta = 2.67$ (m, 2 H, CH_2), $\delta = 2.32$ (d, $J_{\text{PNCH}} = 9.5$ Hz, 6 H, NMe), $\delta = 2.72$ (d, $J_{\text{PNCH}} = 10.3$ Hz, 6 H, NMe), Diastereomere; $\delta = 7.5$ und 7.7 (m, 5 H, Phenyle). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_6 -Aceton): $\delta = 5.5$ (d, $J_{\text{PCC}} = 5.9$ Hz, Me), $\delta = 10.2$ (dd, $J_{\text{PC}} = 17.5$ Hz, $J_{\text{PPC}} = 13.9$ Hz, CH_2), $\delta = 35.7$ und $\delta = 35.3$ (jeweils dd, überlagerte Linien, $J_{\text{PNC}} = 3$ Hz, $J_{\text{PPNC}} = 1$ Hz, unsicher, NMe), $\delta = 130.5$ (dd, intensitätsschwach, daher

sind $^1J_{PC}$ und $^2J_{PC}$ nicht zu entnehmen, C-1), $\delta = 134.6$ (dd, $^2J_{PC} = 19.8$ Hz, $^3J_{PC} = 7.3$ Hz, C-o), $\delta = 128.1$ (dd, $^3J_{PC} = 7.3$ Hz, $^4J_{PC} = 2.2$ Hz, C-m), $\delta = 129.1$ (d, $^4J_{PC} = 2.9$ Hz, C-p).

Versuch 64c Umsetzung von 29z mit Benzylbromid zu 42c

Wie vorstehend beschrieben, wurden 3.0 mmol 29z mit 0.35 ml (3.0 mmol) Benzylbromid umgesetzt. Die blaßgelbe Reaktionslösung zeigte im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: AB, $\delta_A = -40.0$ (PhBzlP), $\delta_B = OP(NMe_2)_2$, $J_{AB} = 171.0$ Hz (42c, 100 %).

Versuch 65 1-Alkyl-1-phenyl-2.2-diethoxydiphosphan-2-oxide
43a - c durch Alkylieren von 31

Versuch 65a Umsetzung von 31 mit Methyljodid zu 43a

In einem NMR-Röhrchen wurden 1.0 mmol 31 in 2 ml THF (dargestellt nach Versuch 44b) unmittelbar nach Bildung bei $-10^\circ C$ mit 0.05 ml (1.0 mmol) MeI versetzt, wobei sich eine blaßgelbe Lösung bildete. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR, Raumtemperatur): AB, $\delta_A = -58.0$ (PhMeP), $\delta_B = 36.3$ ($OP(EtO)_2$), $J_{AB} = 194.3$ Hz (43a, 48 %); $\delta = 29.5$ (s, $(EtO)_2MePO$, 27 %); $\delta = -5.1$ und $\delta = -48.1$ (m bzw s, $(PhP)_{5,4}$, 25 %).

Versuch 65b Umsetzung von 31 mit Ethyljodid zu 43b

156.6 mg (0.29 mmol) $(PhP)_5$, gelöst in 2 ml THF, wurden mit 0.9 ml (1.45 mmol) einer 1.6 M Lösung von $(EtO)_2PONa$ und 383.2 mg (1.45 mmol) [18]Krone-6 versetzt. Dann gab man sofort bei $-10^\circ C$ 0.12 ml (1.5 mmol) EtI zu, wobei sich die Lösung leicht erwärmte und die gelbe Farbe verblaßte. Aus der Lösung kristallisierte nach 1 d $[18-6]NaI$ (mittels IR- und ^1H -NMR-Spektroskopie identifiziert) in langen, farblosen Nadeln aus. Diese wurden abgetrennt und das Lösungsmittel vollständig abgezogen. Das verbliebene gelbe Öl zersetzte sich beim Destillationsversuch ab $70^\circ C$ unter Aufschäumen. Im Destillat ($40 - 45^\circ C/5 \cdot 10^{-3}$ Torr, Ölbadtemperatur max. $130^\circ C$) fand sich nur $(EtO)_2EtPO$.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF, Reaktionslösung, Raumtemperatur): AB, $\delta_A = -42.6$ (PhEtP), $\delta_B = 36.0$ (OP(EtO)₂), $J_{AB} = 193.0$ (43b, 89 %); $\delta = 32.3$ (s, (EtO)₂EtPO, 11 %).

Kristalle: ^1H -NMR (CDCl₃): $\delta = 3.74$ (s, [18-6]); IR (Nujol): $\nu = 2920\text{ cm}^{-1}$ (CH₂), 1630 und 1100 cm^{-1} (COC), 1350 cm^{-1} .

Versuch 65c Umsetzung von 31 mit Benzylbromid zu 43c

4.2 mmol 31 in 10 ml THF (dargestellt nach Versuch 44b) wurden bei -15 °C mit 0.5 ml (4.2 mmol) BzlBr versetzt, worauf sich die Lösung entfärbte. Nach Entfernen des THF wurde das verbliebene Öl einer Destillation unterworfen. Unter Aufschäumen ging ein farbloses Öl über (55 - 60 °C/1.0·10⁻⁴ Torr), das als (EtO)₂BzlPO identifiziert wurde. In der Vorlage fand sich nur (PhP)₅. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF, Reaktionslösung): AB, $\delta_A = -42.0$ (PhBzlP), $\delta_B = 0\text{P(EtO)}_2$, $J_{AB} = 192.2\text{ Hz}$ (43c, 93 %); $\delta = 25.8$ (s, (EtO)₂BzlPO, 7 %).

Versuch 66 Umsetzung von Natriumdiphenylphosphinylphenylphosphid 28x mit Diphenylchlorphosphan

1.1 mmol 28x in 2 ml THF (dargestellt nach Versuch 41a) wurden bei -50 °C mit 0.2 ml (1.1 mmol) Ph₂PCl versetzt, worauf sich die gelbe Farbe aufhellte. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF, -50 °C): $\delta = 81.4$ (s, Ph₂PCl, 27 %); AB, $\delta_A = -82.0$, $\delta_B = 61.0$, $J_{AB} = 442.0\text{ Hz}$ (28x, 22 %); $\delta = -8.7$ (s, (PhP)₅, 15 %); ABX, $\delta_A = -22.0$ (PPh₂), $\delta_B = -35.7$ (PPh), $\delta_X = 33.9$ (PPh₂O), $J_{AB} = 202.0\text{ Hz}$, $J_{AX} = 36.0\text{ Hz}$, $J_{BX} = 210.0\text{ Hz}$ (44, 33 %), $\delta = 109.0$ (s, ohne Zuordnung, 3 %).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF, Raumtemperatur): $\delta = -4.4$ (m, (PhP)₅, 35 %); $\delta = -15.4$ (s, Ph₂PPh₂, 14 %); $\delta = 26.4$ (s, Ph₂P(O)-P(O)Ph₂, 7 %); AB, $\delta_A = -24.2$ (PPh₂), $\delta_B = 33.2$ (PPh₂O), $J_{AB} = 219.0\text{ Hz}$ (PPh₂-P(O)Ph₂, 36 %); $\delta = 111.7$ (s, ohne Zuordnung, 8 %).

Versuch 67 Umsetzung von Natriumdiphenylphosphinylphenylphosphid 28x mit Trimethylchlorsilan

0.76 mmol 28x in 2 ml THF (dargestellt nach Versuch 41a) wurden bei -30 °C mit 0.1 ml (0.76 mmol) Me₃SiCl versetzt, worauf sich

die Lösung aufhellte. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF, -30°C): $\delta = 95.6$ (s, $\text{Ph}_2\text{POSiMe}_3$, 45 %); $\delta = -10.0$ (s, $(\text{PhP})_5$, 29 %); $\delta = -48.2$ (s, $(\text{PhP})_4$, 12 %); weitere, nicht zugeordnete Signale bei $\delta = 27$, 21, 16 und 11 (14 %).

Versuch 68a Lithiumphenyltriphenylstannylphosphid 45y

540.0 mg (1.0 mmol) $(\text{PhP})_5$ wurden in 5 ml THF gelöst und tropfenweise mit 4.4 ml (5.0 mmol) einer 1.14 M Lösung von Ph_3SnLi versetzt. Die Lösung färbte sich in zunehmenden Maße tiefrot. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte bei Raumtemperatur: $\delta = -90.7$ (s, breite Zinnsatelliten mit Frequenzabstand von 315 Hz, sie besitzen 17.2 % der Gesamtintensität des Signals, 45by, 33 %); $\delta = -150.7$ (s, breit, Zinnsatelliten sind im Grundrauschen verbreitert, 45ay, 67 %)

Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigte: $\delta = -50.1$ (d, $J_{\text{P}119\text{Sn}} = 1361$ Hz 45ay, 56 %); $\delta = -137.0$ (pt, Frequenzabstand der Linien 288 Hz, 45by, 18 %); $\delta = -116.4$ (s, breit, ohne Zuordnung).

Bei längerer Aufnahmezeit (62 h bei 25°C) zeigte sich im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum andeutungsweise das stark verbreiterte Signal eines A_2B -Systems ($\delta_{\text{A}} = -24$, $\delta_{\text{B}} = -73$, 47), dessen Auswertung aus besser aufgelösten Tieftemperaturspektren erfolgte (Versuch 70).

Beim vorsichtigen Einengen und Abkühlen der Lösung kristallisierte Ph_3SnLi in farblosen Nadeln aus. Die Lösung zeigte im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum neben den Signalen von 45ay und 45by wieder $(\text{PhP})_5$ (ca. 60 %).

Ph_3SnLi $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{SnLi}$ (356.9)	Ber. C 60.56; H 4.23
	Gef. C 60.39; H 4.56

Beim vollständigen Entfernen des Lösungsmittels verblieb ein farbloses Pulver, das im HV getrocknet wurde.

<u>45</u> $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{PSnLi}$ (465.0)	Ber. C 61.98; H 4.33
	Gef. C 61.84; H 4.38

In einem NMR-Röhrchen wurden 108.0 mg (0.2 mmol) $(\text{PhP})_5$ in 1 ml THF gelöst und mit 0.52 ml (0.6 mmol) einer 1.14 M Lösung von Ph_3SnLi versetzt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte: $\delta = -5.5$ (m, $(\text{PhP})_5$, 55 %); $\delta = -95.1$ (s, 45by, 7 %); $\delta = -156.1$ (s, 45ay, 38 %)

Versuch 68b Umsetzung von Phenylcyanphosphid 13z mit Lithiumtriphenylstannan zu 45

Zu 1.0 mmol 13z in 1.5 ml THF wurden 0.9 ml (1.0 mmol) einer 1.14 M Lösung von Ph_3SnLi gegeben. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte nach 1 d die Signale von 45by (33 %) und 45ay (67 %), während das von 13z ($\delta = -109$) (Versuch 17a) verschwunden war.

Versuch 69 ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung des konzentrationsabhängigen Gleichgewichtes zwischen 45ay und 45by

In einem NMR-Röhrchen wurden 108.0 mg (0.2 mmol) $(\text{PhP})_5$ in 1 ml THF gelöst und mit 0.87 ml (1.0 mmol) einer 1.14 M Lösung von Ph_3SnLi versetzt. Anschließend wurde mit THF auf 2 ml Gesamtvolumen ergänzt. Die resultierende Lösung war 0.5 M an 45. Durch halbieren der Lösung und Zugabe von jeweils 1 ml THF wurde eine fortschreitende Abnahme der Konzentration an 45 erreicht. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurde aus den Integralen das Verhältnis von 45ay zu 45by bestimmt. Für die Untersuchung von Lösungen höherer Konzentration wurden in einem 25 ml Schlenkkolben 864.0 mg (1.6 mmol) $(\text{PhP})_5$ in 6 ml THF gelöst, mit 7.0 ml (8.0 mmol) einer 1.14 M Lösung von Ph_3SnLi versetzt und auf 8 bzw. auf 2 ml eingengt.

Molarität	relative Integrale für	
	<u>45ay</u> ($\delta = -91$)	<u>45ay</u> ($\delta = -151$)
4	51	49
1	46	54
0.5	40	60
0.25	33	67
0.125	25	75
0.063	18	82

Versuch 70

^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung einer
Lösung aus $(\text{PhP})_5$ und Ph_3SnLi im Verhältnis
1:5 in Abhängigkeit von der Temperatur

In einem NMR-Röhrchen wurden 108.0 mg (0.2 mmol) $(\text{PhP})_5$ in 1.1 ml THF gelöst und mit 0.87 ml (1.0 mmol) einer 1.14 M Lösung von Ph_3SnLi versetzt. Von dieser 0.5 M Lösung wurden bei verschiedenen Temperaturen ^{31}P - und ^{119}Sn - NMR-Spektren aufgenommen.

Tab. 20: ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Daten und Anteile der Produkte (in %) am Gesamtphosphor in Abhängigkeit von der Temperatur.

°C	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^{119}\text{Sn}$	Zuordnung	%	J_{PP} bzw. J_{PSn} (Hz)
-70	- 94.0	}	<u>45by</u>	36	das Signal ist in zwei intensitätsgleiche Linien aufgespalten, keine Sinnsatelliten sichtbar
	- 94.7				
	-150.1		<u>45ay</u>	49	$J_{\text{P}^{119}\text{Sn}} = 1429 \text{ Hz}$ $J_{\text{P}^{117}\text{Sn}} = 1347 \text{ Hz}$ die Satelliten machen 16.6 % der Gesamtintensität aus (berechnet: 16.2 %)
	AB A - 57.0 B - 5.7		<u>47y</u>	15	$J_{\text{AB}} = 191.5 \text{ Hz}$
-60	- 94.1	}	<u>45by</u>	35	das Signal ist in zwei intensitätsgleiche Linien aufgespalten
	- 94.8				
	-149.8		<u>45ay</u>	51	
	AB A - 57.0 B - 5.7		<u>47y</u>	14	$J_{\text{P}^{119}\text{Sn}} = 1431 \text{ Hz}$ $J_{\text{P}^{117}\text{Sn}} = 1362 \text{ Hz}$ $J_{\text{AB}} = 194.5 \text{ Hz}$
		- 47.3 d	<u>45ay</u>	61	$J_{\text{P}^{119}\text{Sn}} = 1431.6 \text{ Hz}$
		-138.7 pt	<u>45by</u>	23	Frequenzabstand: 416 Hz
		-110.0	?	16	breites Signal

°C	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^{119}\text{Sn}$	Zuordnung	%	J_{PP} bzw. J_{PS} (Hz)
-50	- 93.1		<u>45by</u>	32	keine getrennten Linien, Übergang zu einem breiten Signal
	-151.1		<u>45ay</u>	53	$J_{\text{P}^{119}\text{Sn}} = 1429 \text{ Hz}$, verbreitert
	AB A - 57.1 B - 6.0		<u>47y</u>	15	$J_{\text{P}^{117}\text{Sn}} = 1346 \text{ Hz}$, verbreitert $J_{\text{AB}} = 194.0 \text{ Hz}$, B-Teil breit
-35	- 92.8		<u>45by</u>	34	breites Signal
	-150.9		<u>45ay</u>	52	$J_{\text{P}^{119}\text{Sn}} = 1433 \text{ Hz}$
	AB A - 58.0 B - 6.0		<u>47y</u>	14	$J_{\text{P}^{117}\text{Sn}} = 1350 \text{ Hz}$ $J_{\text{AB}} = 194 \text{ Hz}$, B-Teil stark verbreitert
-10	- 90.9		<u>45by</u>	32	breites Signal, verbreiterte Zinnsatelliten
	-150.8		<u>45ay</u>	54	verbreiterte Zinnsatelliten verschwinden im Grundrauschen
	AB B - 6.0		<u>47y</u>	14	A-Teil im Grundrauschen verbreitert
0	- 91.6		<u>45by</u>	32	scharfes Signal
	-150.9		<u>45ay</u>	60	
	AB B - 6.1		<u>47y</u>	8	A-Teil im Grundrauschen verbreitert
25	- 90.7		<u>45by</u>	33	scharfes Signal mit Zinnsatelliten, die 17.2 % (berechnet 16.2 %) der Gesamtintensität des Signals besetzen; Frequenzabstand: 315 Hz
	-150.7		<u>45ay</u>	67	breit, keine Zinnsatelliten sichtbar
	- 50.1 d		<u>45ay</u>	56	$J_{\text{P}^{119}\text{Sn}} = 1361 \text{ Hz}$
	-137.0 t		<u>45by</u>	18	Frequenzabstand 323 Hz
	-116.4		?	26	breites Signal
45	- 90.4		<u>45by</u>	30	Zinnsatelliten verbreitert
	-150.9		<u>45ay</u>	70	

Versuch 71 ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung des Gleichgewichtes zwischen 45ay und 45by in Abhängigkeit von der Anwesenheit von [12]Krone-4

In einem NMR-Röhrchen wurden zu einer Lösung von 108.0 mg (0.2 mmol) $(\text{PhP})_5$ in 1 ml THF 0.87 ml (1.0 mmol) einer 1.14 M Lösung von Ph_3SnLi gegeben. Dann fügte man schrittweise [12]Krone-4 so zu, daß der Gehalt der Lösung an [12]Krone-4 von 0.25 mmol auf 3.0 mmol anstieg. Das Verhältnis 45ay : 45by wurde im ^{31}P -NMR-Spektrum durch Auswertung der Integrale bestimmt. Ab der Zugabe von 2.0 mmol [12]Krone-4 bildete sich ein farbloser Niederschlag (lösli. in NMP, kein ^{31}P -Signal).

zugegebene mmol [12] Krone-4	<u>45ay</u>	<u>45by</u>
0	67	33
0.25	54	46
0.5	48	52
0.75	46	54
1.0	44	56
2.0	33	67
3.0	19	81

Versuch 72a Umsetzung von $(\text{PhP})_5$ mit Ph_3SnLi [TMEDA]

In einem NMR-Röhrchen wurden 108.0 mg (0.2 mmol) $(\text{PhP})_5$ in 1 ml THF mit 0.87 ml (1.0 mmol) einer 1.14 M Lösung von Ph_3SnLi und dann mit 0.15 ml (1.0 mmol) TMEDA versetzt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Lösung bei -48°C zeigte: $\delta = -93.1$ (s, breit, 45by, 20 %); $\delta = -150.1$ (s, 45ay, 35 %); A_2B , $\delta_{\text{A}} = -5.1$, $\delta_{\text{B}} = -56.0$, $J_{\text{AB}} = 195.2$ Hz (47y, 45 %).

Versuch 72b Umsetzung von $(\text{PhP})_5$ mit Ph_3SnLi im Verhältnis 1:3 und Messung des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums bei -70°C

In einem NMR-Röhrchen wurden 108.0 mg (0.2 mmol) $(\text{PhP})_5$ in 1 ml THF gelöst und mit 0.52 ml (0.6 mmol) einer 1.14 M Lösung von Ph_3SnLi versetzt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei -70°C zeigte:

$\delta = -95.2$ (s, breit, 45by, 5 %); $\delta = -154.2$ (s, 45ay, 2 %); A_2B , $\delta_A = -5.3$, $\delta_B = -57.5$, $J_{AB} = 192.9$ Hz (47y, 21 %); $\delta = -11.1$ (s, $(PhP)_5$, 71 %).

Beim Abkühlen der Lösung bildete sich ein feinkristalliner Niederschlag von Ph_3SnLi .

Versuch 73 Natriumphenyltriphenylstannylphosphid 45x

In einem 25 ml Schlenkkolben wurden 270.0 mg (0.5 mmol) $(PhP)_5$ in 2.5 ml THF gelöst und tropfenweise mit 1.4 ml (2.5 mmol) einer 1.87 M Lösung von Ph_3SnNa versetzt, wobei sich die Lösung zunehmend tiefrot färbte. Das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zeigte: $\delta = -96.0$ (s, Zinnsatelliten verbreitert, 45bx, 13 %); $\delta = -157.1$ (s, $J_{P^{119}Sn} = 1329$ Hz, $J_{P^{117}Sn} = 1263$ Hz, 45ax, 61 %); $AA'XX'$, $\delta_A = -23.6$, $\delta_B = -79.6$, Frequenzabstand der äußeren Linien im A-Teil: 267 Hz, B-Teil stark verbreitert, $(PhP)_4^{2-}$, 26 %) ^{119}Sn - NMR (THF, 25 °C, Reaktionslösung): $\delta = -51.8$ (d, $J_{PSn} = 1327.8$ Hz, 45ax, 80 %); $\delta = -138.0$ (pt, Frequenzabstand 331 Hz, 45bx, 20 %).

Es wurden zu einer Lösung von 108.0 mg (0.2 mmol) $(PhP)_5$ in 1 ml THF 0.32 ml (0.6 mmol) einer 1.87 M Lösung von Ph_3SnNa gegeben. Dann wurde bei 25 °C und bei -60 °C ein $^{31}P\{^1H\}$ -NMR aufgenommen: $^{31}P\{^1H\}$ (THF, 25 °C): $AA'XX'$, $\delta_A = -23.6$, B-Teil ist stark verbreitert im Grundrauschen, Zentrum bei $\delta = -80$, Abstand der äußeren Linien im A-Teil: 267 Hz ($(PhP)_4^{2-}$, 83 %, [117]).

Signalberge bei $\delta = 0$ bis - 8 (ohne Zuordnung, 17 %).

$^{31}P\{^1H\}$ (THF, -60 °C): $AA'XX'$, $\delta_A = -24.4$, $\delta_B = -89.7$, Frequenzabstand der äußeren Linien im A-Teil: 335 Hz, im B-Teil: 331 Hz; das Spektrum wurde simuliert [326], s. Abb. 25, $(PhP)_4^{2-}$, 82 % [117]); A_2B , $\delta_A = -1.5$, $\delta_B = -57.6$, $J_{AB} = 186.0$ Hz (47x, 18 %).

Versuch 74 ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung einer Lösung aus $(PhP)_5$ und Ph_3SnNa im Verhältnis 1:5 in Abhängigkeit von der Temperatur

In einem NMR-Röhrchen wurden 216.0 mg (0.4 mmol) $(PhP)_5$ in 1 ml THF mit 1.1 ml (2.0 mmol) einer 1.87 M Lösung von Ph_3SnNa ver-

setzt. Die Reaktionslösung wurde schrittweise abgekühlt und bei verschiedenen Temperaturen vermessen. Dabei wurde die Lösung durch Auskristallisation eines nicht phosphorhaltigen Produktes zunehmend zähflüssiger.

$\delta^{31}\text{P}$ - und J_{PP} -Werte	Zuordnung	Anteil in % am Gesamtphosphor bei				
		25	0	-20	-40	-50 (°C)
-157 bis -147 ^a	<u>45ax</u>	49	50 ^d	31	15	7
- 96 bis -94 ^a	<u>45bx</u>	11	9 ^c	7 ^c	5 ^c	3 ^c
[AB]A - 25.1 B - 72.9 AB 207 Hz	<u>46x</u>	0	0	8	17	20
[A ₂ B]A - 1.5 B - 58.0 AB 186 Hz	<u>47x</u>	0	0	10	20	25
[AA'XX']A - 25.1 ^b B - 72.9 Frequenzabstand der äußeren Linien: 335 Hz = $J_{\text{AX}} + J_{\text{AX'}}$	(PhP) ₄ ²⁻	40 ^e	41	44	43	45

- a) $\delta^{31}\text{P}$ -Verschiebung ist temperaturabhängig
b) als Schwerpunkt angegeben
c) teilweise von Linien des X-Teils von (PhP)₄²⁻ überlagert
d) $J_{\text{P119Sn}} = 1339 \text{ Hz}$, $J_{\text{P117Sn}} = 1282 \text{ Hz}$
e) X-Teil ist stark verbreitert

Versuch 75 Umsetzung von (PhP)₅ mit Ph₃SnNa [18-6]

In einem NMR-Röhrchen wurden 108.0 mg (0.2 mmol) (PhP)₅ in 1.5 ml THF gelöst und mit 0.5 ml (1.0 mmol) einer 1.87 M Lösung von Ph₃SnNa versetzt. Anschließend gab man 264.0 mg (1.0 mmol) [18]Krone-6 zu. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigte: $\delta = -88.7 \text{ (s, 45bx, 72 \%)}$; $\delta = -137.0 \text{ (s, breit, 45ax, 28 \%)}$.

Versuch 76 Umsetzung von Lithiumphenyltriphenylstannylphosphid 45y mit Tellur

In einem NMR-Röhrchen wurden 1.0 mmol 45y (dargestellt nach Versuch 68a) mit 511 mg (2.0 mmol) Tellurpulver versetzt und umgeschüttelt. Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigte vollständige Abreaktion von 45y zu (PhP)₅.

Versuch 77 Dilithiumdiphenyltetraselenohypophosphonat 49

In einem 100 ml Schlenkkolben wurden zu einer Lösung von 6.39 mmol 45y in 10 ml THF (dargestellt nach Versuch 68a) 1.0 g (12.8 mmol) Selenpulver bei 5 °C zugegeben, wobei sich die tiefrote Farbe der Lösung aufhellte. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Lösung zeigte: $\delta = 54.5$ (s, 49, 43 %); $\delta = -5.3$ und $\delta = -48.1$ (m bzw. s, $(\text{PhP})_5$ und $(\text{PhP})_4$, 57 %).

Aus der um ein Drittel des ursprünglichen Volumens eingeengten Lösung kristallisierte bei Raumtemperatur nach einigen h 48 aus. Der farblose kristalline Niederschlag wurde abgefrittet, mit wenig kaltem THF gewaschen und im HV getrocknet. Ausbeute: 2.17 g (3.0 mmol, 46 %), Schmp. 87 - 89 °C, lösl. Aceton, wenig lösl. THF.

49 $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{P}_2\text{Se}_4\text{Li}_2 \cdot 2,5 \text{ THF}$ (726.1) Ber. C 36.38; H 4.16
Gef. C 36.05; H 5.54

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): $\delta = 54.5$; (d_6 -Aceton): $\delta = 52$, zur Auswertung der J_{PSe} (A-Teil eines $\text{AA}'\text{X}$ -Spinsystems s. vorne Abschnitt 10.3.1.2.). $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): $\delta = -70.2$; zur Auswertung der J_{PSe} (X-Teil eines $\text{AA}'\text{X}$ -Spinsystems siehe vorne Abschnitt 10.3.1.2.). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_6 -Aceton): $\delta = 125.2$ (pt, $^3\text{J}_{\text{PC}} + ^4\text{J}_{\text{PC}} = 10.8$ Hz, C-m); $\delta = 128.9$ (pt, $^4\text{J}_{\text{PC}} + ^5\text{J}_{\text{PC}} < 1$ Hz, C-p); $\delta = 135.0$ (pt, $^2\text{J}_{\text{PC}} + ^3\text{J}_{\text{PC}} = 10.1$ Hz, C-o); $\delta = 136.8$ (pt, $^1\text{J}_{\text{PC}} + ^2\text{J}_{\text{PC}} = 53.6$ Hz, C-1); aus den Integralen ergibt sich ein THF-Gehalt von annähernd 2.5 THF-Molekülen pro Molekül 49.

Nach Abtrennung des auskristallisierten 49 zeigte das ^{119}Sn -NMR-Spektrum der Reaktionslösung: $\delta = -77.7$ (s, Ph_3SnSe^- , zum Vergleich aus $\text{Ph}_3\text{SnLi} + \text{Se}$ dargestellt: $\delta = -74.0$).

Versuch 78a Dilithiumdiphenyltetraathiohypophosphonat 48

In einem 100 ml Schlenkkolben wurden 5.72 mmol 45y in 10 ml THF (dargestellt nach Versuch 68a) mit 366.8 mg (11.4 mmol) Schwefelblüte versetzt, wobei sich die tiefrote Farbe der Lösung nach gelb aufhellte. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Lösung zeigte:

$\delta = 85.4$ (s, 48, 91 %); $\delta = -5.5$ (m, (PhP)₅, 9 %).

Anschließend wurde die Lösung um ein Drittel des ursprünglichen Volumens eingeengt. Nach einigen h kristallisierte bei Raumtemperatur 48 aus. Der farblose kristalline Niederschlag wurde abgefrittet, mit wenig kaltem THF gewaschen und im HV getrocknet. Ausbeute: 1.72 g (3.2 mmol, 56 %), Schmp. 105 - 108 °C (der Kristall verliert ab 90 °C Lösungsmittel), lösl. Aceton, weniger löslich CH₃CN, THF.

48 C₁₂H₁₀P₂S₄Li₂ · 2.5 THF (537.8) Ber. C 49.12; H 5.62
Gef. C 49.65; H 4.38

³¹P{¹H}-NMR (THF): $\delta = 85.4$; (d₆-Aceton): $\delta = 83.4$; ¹³C{¹H}-NMR (d₆-Aceton): $\delta = 126.1$ (pt, ³J_{PC} + ⁴J_{PC} = 11.2 Hz, C-m); $\delta = 129.4$ (s, C-p); $\delta = 134.1$ (pt, ²J_{PC} + ³J_{PC} = 10.7 Hz, C-o); $\delta = 138.7$ (pt, ¹J_{PC} + ²J_{PC} = 76.4 Hz, C-i); aus den Integralen ergibt sich ein THF-Gehalt von annähernd 2.5 THF-Molekülen pro Molekül 48).

Versuch 78b Umsetzung von Lithiumphenyltriphenylstannylphosphid mit Schwefel im Molverhältnis 1:1 und 1:4

In einem NMR-Röhrchen wurden 1.0 mmol 45y (dargestellt nach Versuch 68a) mit 32.0 mg (1.0 mmol) bzw. mit 128.0 mg (4.0 mmol) Schwefel versetzt und kräftig umgeschüttelt, wobei sich die tiefrote Lösung entfärbte. Im ersten Fall hat sich der Schwefel vollständig umgesetzt: ³¹P{¹H}-NMR: $\delta = 85.1$ (s, 48, 17 %); $\delta = -5.4$ (m, (PhP)₅, 70 %); $\delta = 77.1$ (s, ohne Zuordnung, 13 %); ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR: -31.3, Ph₃SnS⁻, zum Vergleich aus Ph₃SnLi + S dargestellt: $\delta = -31.3$). Im zweiten Fall verblieb ein Rückstand von ungelöstem Schwefel: ³¹P{¹H}-NMR: $\delta = 85.4$ (s, 48, 94 %); $\delta = 77.0$ (s, ohne Zuordnung, 6 %).

Versuch 79 Umsetzung von Lithiumphenyltriphenylstannylphosphid mit CS₂

In einem NMR-Röhrchen wurden 1.0 mmol 45y (dargestellt nach Versuch 68a) mit 0.06 ml (1.0 mmol) CS₂ versetzt. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigte nach 1 d: $\delta = 85.1$ (s, 48, 18 %); $\delta = 78.2$ (s, 3 %); $\delta = -5.6$ und -48.0 (m bzw. s, (PhP)_{5,4}, 66 %) und weitere Signale bei $\delta = 60$ bis 45 (insgesamt 13 %).

Versuch 80 Umsetzung von Lithiumphenyltriphenylstannyl-
phosphid 45y mit Trifluoressigsäure

In einem NMR-Röhrchen wurde 1 mmol 45y (dargestellt nach Versuch 68a) bei 5 °C tropfenweise mit 0.09 ml (1.0 mmol) CF₃COOH versetzt. Die tiefrote Lösung entfärbte sich unter Wärmeentwicklung momentan. Das ¹³P-NMR-Spektrum der Lösung zeigte bei Raumtemperatur folgende Signale:

$\delta^{31}\text{P}$	$^1\text{J}_{\text{PH}}$ (Hz)	$\text{J}_{\text{P}^{119}\text{Sn}}$ (Hz)	Zuordnung	Anteil in % am Gesamtphosphor
	$^2\text{J}_{\text{PH}}$ (Hz)	$\text{J}_{\text{P}^{119}\text{Sn}}$ (Hz)		
- 67.5	<u>205.8</u>		<u>51a</u> meso	11
	11.8		(PhHP) ₂	
- 71.0	<u>207.4</u>		<u>51a</u> d,l	7
	10.3		(PhHP) ₂	
-150.9	190.8	<u>615.4</u> a)	<u>50a</u>	33
		643.9	PhHP-SnPh ₃	
-162.4		<u>782.5</u> b)	PhP(SnPh ₃) ₂	5
		818.5		
-125.9	198.9		PhPH ₂	10
- 5.4			(PhP) ₅	30
- 48.0			(PhP) ₄	4

a) Die ¹¹⁹Sn-Satelliten besitzen 9 % (berechnet 8.58 %) der Intensität des Hauptsignals

b) Die ¹¹⁹Sn-Satelliten besitzen 17 % (berechnet 17.2 %) der Intensität des Hauptsignals

Nach 3 d Stehen bei Raumtemperatur hat sich das Signal bei $\delta = -150.9$ auf 8 % verringert, während die bei $\delta = -125.9$ und bei $\delta = -67,5$ und -71.0 anwachsen.

Versuch 81 Umsetzung von 45y mit Alkylhalogeniden unter
Beobachtung der Phenyltriphenylstannylalkyl-
phosphane 50b - g

In einem NMR-Röhrchen wurden 1.0 mmol 45y (dargestellt nach

Versuch 68a) in 1 ml THF mit 0.8 mmol des Alkylhalogenids RX bei 5 °C versetzt und nach 10 min bzw. nach 1 d ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Die ^{31}P -Verschiebungen sowie die J_{PSn} -Kopplungen finden sich in Tab. 21.

0.8 mmol RX[in ml]	Anteil von PhRP-SnPh ₃ <u>50</u> (von PhRP-PRPh <u>51</u>) in %	
	nach 10 min	nach 1d
0.04 ml MeI	<u>50b</u> : 0; <u>51b</u> : 100	<u>50b</u> : 0; <u>51b</u> : 100
0.08 ml Me ₂ SO ₄	<u>50b</u> : 9; <u>51b</u> : 60	<u>50b</u> : 0; <u>51b</u> : 100
0.09 ml EtBr	<u>50c</u> : 18; <u>51c</u> : 43	<u>50c</u> : 0; <u>51c</u> : 100
0.09 ml PrCl	<u>50d</u> : 16; <u>51d</u> : 84	<u>50d</u> : 5; <u>51d</u> : 95
0.09 ml ¹ PrCl	<u>50e</u> : 32; <u>51e</u> : 68	<u>51e</u> : 18; <u>51e</u> : 82
0.08 ml BuCl	<u>50f</u> : 24; <u>51f</u> : 50	<u>50f</u> : 17; <u>51f</u> : 83
0.09 ml BzlBr	<u>50g</u> : 12; <u>51g</u> : 44	<u>50g</u> : 0; <u>51g</u> : 100

Versuch 82 Umsetzung von 45y mit Alkylhalogeniden zu
1.2-Dialkyl-1.2-diphenyldiphosphanen 51a - g

Versuch 82aa 1.2-Dimethyl-1.2-diphenyldiphosphan 51a

In einem Schlenkkolben wurden 5.0 mmol 45y (dargestellt nach Versuch 68a) mit 0.31 ml (5.0 mmol) MeI versetzt, wobei sich die tiefrote Lösung entfärbte. Aus der Reaktionslösung kristallisierte nach 1 d bei Raumtemperatur Hexaphenyldistannan aus ($^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ = -143.0; Schmp. 220 - 232 °C, [339]: 232 °C). Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte: δ = -36.1 (s, 51b, meso, 46 %); δ = -39.5 (s, 51b, d,l-Racemat, 33 %); δ = -5.4 (m, (PhP)₅, 21 %).

Nach Abtrennung der Kristalle wurde das Lösungsmittel abgezogen und der ölige Rückstand einer Vakuumdestillation unterworfen. 51b ging dabei als farbloses Öl über, das sich im Kühler verfestigte. Das Destillat zeigte keinen scharfen Siedepunkt und enthielt neben 51b noch Triphenylmethylstannan. Ausbeute: 0.64 g Sdp. 90 - 94 °C/3·10⁻⁴ Torr ([333,340]: 128 - 130 °C/0.5 Torr) Schmp.: 56 - 62 °C, nach Umkristallisieren aus Hexan: 70 - 72 °C

([333]: 73 - 76 °C).

51b C₁₄H₁₆P₂ (246.2) Ber.: C 68.29; H 6.54

Gef.: C 66.39; H 6.68

³¹P{¹H}-NMR (THF): δ = -36.1 (meso, 58 %); δ = -39.5 (d,l-Racemat, 42 %). ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.27 (dd, J_{PCH} = 15.1 Hz, J_{PPCH} = 7.3 Hz, Me, meso, 43 % der Intensität der Gesamtmethylprotonen); δ = 1.26 (dd, J_{PCH} = 15.2 Hz, J_{PPCH} = 8.5 Hz, Me, d,l-Racemat, 35 %); δ = 0.54 (dd, J_{P117Sn} = 53.7 Hz, J_{P119Sn} = 56.4 Hz, Me, Ph₃MeSn [341], 22 %); δ = 7.3 (m, Phenyl).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 24.8 (dd, J_{PC} = 21.2 Hz, J_{PPC} = 1.2 Hz); δ = 25.7 (dd, J_{PC} = 19.7 Hz, J_{PPC} = 1.5 Hz); δ = 128 - 137 (überlagerte Signale, Phenyl).

Versuch 82ab

Umsetzung von 45y mit Dimethylsulfat bzw. mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat zu 51b

In einem NMR-Röhrchen wurden 1.0 mmol 45y (dargestellt nach Versuch 68a) mit 0.09 ml (1.0 mmol) Me₂SO₄ bzw. mit 147.9 mg (1.0 mmol) Me₃O⁺ BF₄⁻ in 1.5 ml THF bei Raumtemperatur versetzt. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Lösung zeigt nach 1 d nur die Signale von 51b.

Versuch 82b

1.1-Diethyl-1.2-diphenyldiphosphan 51c

4.0 mmol 45y (dargestellt nach Versuch 68a) in 5 ml THF wurden mit 0.3 ml (4.0 mmol) EtBr versetzt, wobei sich die tiefrote Lösung sofort entfärbte. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigte: δ = -21.1 (s, meso, 51c, 59 %); δ = -27.1 (s, d,l-Racemat, 51c, 41 %). Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der verbliebene ölige Rückstand einer Vakuumdestillation unterworfen. Man erhielt 51c als farbloses Öl. Ausbeute: 0.69 g (2.5 mmol, 63 %), Sdp. 71 - 73 °C/ 1·10⁻⁴ Torr, [342]: 160 - 162 °C/0.4 Torr).

³¹P{¹H}-NMR (THF): δ = -21.1 (s, meso, 51c, 60 %); δ = -27.1 (s, d,l-Racemat, 51c, 40 %). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.0 (tdd, Me, 3 H, J_{PCH} wegen Überlagerung nicht zu entnehmen); δ = 1.5 (qdd, CH₂, 2 H, J_{PCH} wegen Überlagerung nicht zu entnehmen).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 10.6 (d, J_{PCC} = 12.8 Hz, Me); δ = 11.1 (dd, J_{PC} = 13.5 Hz, J_{PPC} = 3.0 Hz, CH₂); δ = 127 - 130 (überlagert, Phenyl).

Versuch 82c - 82f Umsetzung von 45y mit Alkylhalogeniden zu den
1.2-Dialkyl-1.2-diphenyldiphosphanen 51d - g

In einem NMR-Röhrchen wurden bei Raumtemperatur 1.0 mmol 45y (dargestellt nach Versuch 68a) in 1.5 ml THF mit 1.0 mmol

Alkylhalogenid versetzt, worauf sich die tiefrote Lösung sofort entfärbte. Nach 1 d zeigte das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung mit

0.09 ml PrCl : $\delta = -26.4$ (s, 51d, 56 %); $\delta = -32.3$ (s, 51d, 39 %);
 $\delta = -82.5$ (s, $J_{\text{P117 Sn}} = 692.6$ Hz, $J_{\text{P119 Sn}} = 727.3$ Hz, 50d, 5 %).

0.09 ml $^1\text{PrCl}$: $\delta = -10.1$ (s, 51e, 37 %); $\delta = -15.9$ (s, 51e, 45 %);
 $\delta = -53.6$ (s, $J_{\text{P117 Sn}} = 693.9$ Hz, $J_{\text{P119 Sn}} = 723.7$ Hz, 50e, 18 %).

0.1 ml BuCl : $\delta = -25.9$ (s, 51f, 48 %); $\delta = -32.1$ (s, 51f, 35 %);
 $\delta = -82.1$ (s, $J_{\text{P117 Sn}} = 695.5$ Hz, $J_{\text{P119 Sn}} = 726.1$ Hz, 50f, 17 %).

0.12 ml BzI Br : $\delta = -19.1$ (s, 51g, 49 %); $\delta = -19.4$ (s, 51g, 51 %);

Versuch 83 Umsetzung von 45y mit Trimethylchlorsilan zu 50h

In einem NMR-Röhrchen wurden bei Raumtemperatur 1.0 mmol 45y (dargestellt nach Versuch 68a) in 1.5 ml THF bei 5 °C mit 0.13 ml (1.0 mmol) Me_3SiCl , gelöst in 1 ml THF, versetzt, worauf sich die tiefrote Lösung entfärbte. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: $\delta = -145.8$ (s, $J_{\text{P117 Sn}} = 716.8$ Hz, $J_{\text{P119 Sn}} = 768.0$ Hz, 50h, 27 %); $\delta = -104$ und $\delta = -108$ (jeweils s, zusammen 22 %); $\delta = -5.4$ (m, $(\text{PhP})_5$, 51 %).

Versuch 84 Umsetzung von 45y mit Triphenylchlorstannan zu 50i

In einem NMR-Röhrchen wurden 1.0 mmol 45y (dargestellt nach Versuch 68a) in 1.5 ml THF bei Raumtemperatur mit 385.4 mg (1.0 mmol) Ph_3SnCl , gelöst in 1 ml THF, versetzt. Die tiefrote Lösung entfärbte sich momentan, nach 1 d war 50i zum Teil auskristallisiert. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -162.4$ (s, $J_{\text{P117 Sn}} = 782.5$ Hz, $J_{\text{P119 Sn}} = 818.5$ Hz, 50i, 16 %); $\delta = -5.2$ (m, $(\text{PhP})_5$, 84 %). $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (CH_2Cl_2 , Kristalle): $\delta = -143.0$ (s, 50i).

Versuch 85a

Diacetylphenylphosphan 52a

In einem 25 ml Schlenkkolben gab man zu einer Lösung von 4.0 mmol 45y (dargestellt nach Versuch 68a) in 5 ml THF bei Raumtemperatur 0.28 ml (4.0 mmol) Acetylchlorid, worauf sich die tiefrote Lösung sofort entfärbte. Nach 1 d war Hexaphenyl-distannan in farblosen Nadeln auskristallisiert ($^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = -143.0$; Schmp. $227 - 228^\circ\text{C}$, $[339] : 232^\circ\text{C}$; $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Sn}_2$ (700.0) Ber.: C 61.76; H 4.32; Gef.: C 61.80; H 4.41). Die Reaktionslösung zeigte im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: $\delta = 45.8$ (s, 52a, 25 %); $\delta = -5.6$ (m, $(\text{PhP})_5$, 64 %); $\delta = -48.1$ (s, $(\text{PhP})_4$, 4 %); $\delta = -26.5$ (s, ohne Zuordnung, 7 %).

Nach dem Abfritzen vom Ungelösten wurde der ölige Rückstand destilliert, wobei 52a als farblores Öl erhalten wurde. Ausbeute: 0.49 g (2.6 mmol, 64 %), Sdp. $51 - 52^\circ\text{C}/5 \cdot 10^{-4}$ Torr ($[343] : 97^\circ\text{C}/1$ Torr). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN): 47.8 (s); ^1H -NMR (CD_3CN): $\delta = 1.9$ (d, $J_{\text{PCCH}} = 4.9$ Hz, 6 H, Me), $\delta = 7.1$ (m, 5 H, Phenyl); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN): $\delta = 34.1$ (d, $J_{\text{PC}} = 36.2$ Hz, Me), $\delta = 129.9$ (d, $^3J_{\text{PC}} = 9.9$ Hz, C-m), $\delta = 131.9$ (s, $^4J_{\text{PC}} < 1$ Hz, C-p), $\delta = 138.2$ (d, $^2J_{\text{PC}} = 19.6$ Hz, C-o), C-1 ist überlagert, $\delta = 216.2$ (d, $J_{\text{PC}} = 40.9$ Hz, C=O).

52a $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{P}$ (194.1) Ber.: C 62.31; H 6.09

Gef.: C 61.88; H 5.71

Versuch 85b

Umsetzung von Lithiumphenyltriphenylstannylphosphid 45y mit Benzoylchlorid

In einem NMR-Röhrchen wurden 1.0 mmol 45y (dargestellt nach Versuch 68a) in 1 ml THF mit 0.11 ml (1.0 mmol) PhC(O)Cl versetzt, worauf sich die tiefrote Lösung sofort entfärbte. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte: $\delta = 28.4$ (s, 52b, 34 %); $\delta = -5.3$ (m, $(\text{PhP})_5$, 66 %).

Versuch 85c

Umsetzung von 45y mit Oxalylchlorid

In einem NMR-Röhrchen wurden zu einer Lösung von 1.0 mmol 45y (dargestellt nach Versuch 68a) in 1.5 ml THF bei 5°C vorsichtig 0.08 ml (1.0 mmol) $(\text{COCl})_2$ gegeben und umgeschüttelt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der farblosen Lösung zeigte nur $(\text{PhP})_5$.

Versuch 86 N,N-dimethylaminomethylidenphenylphosphan 53

1.14 g (2.1 mmol) $(\text{PhP})_5$ wurden in 5 ml THF gelöst und bei Raumtemperatur mit 9.3 ml (10.5 mmol) einer 1.14 M Lösung von Ph_3SnLi versetzt. Nach 5 min Rühren tropfte man zu dieser Lösung 1.3 g (10.5 mmol) Dimethylformamidchlorid, gelöst in 3 ml THF, zu. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrum der Reaktionslösung zeigte: $\delta = 68.6$, $\text{PhP}=\text{C}(\text{H})\text{NMe}_2$ 53a, 29 %); $\delta = -13.4$ (s, $[\text{PhP}-\text{C}(\text{H})\text{NMe}_2]_2$, 53b, 7 %); $\delta = -5.6$ (m, $(\text{PhP})_5$, 64 %). Nach 1 h Rühren wurde das Lösungsmittel vollständig abgezogen und mit 20 ml Hexan extrahiert. Dann frittete man vom Unge- lösten ab und entfernte das Hexan im Vakuum. Das zurückgeblie- bene Öl wurde einer Vakkumdestillation unterworfen. Aus dem gelben zähflüssigen Destillat kristallisierte bei Raumtempera- tur zum Teil 53b aus. Ausbeute: 0.35 g (2.11 mmol, 20 %), lösl. THF, CHCl_3 , C_6H_6 , Sdp. 58 - 60 °C/ $2 \cdot 10^{-4}$ Torr ([345]: 69 °C/ $5 \cdot 10^{-4}$ Torr).

53 $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NP}$ (165.2) Ber.: C 65.45; H 7.32; N 8.48
Gef.: C 66.20; H 7.56; N 8.14

Die Lösung des Destillats in C_6D_6 enthielt unter den Meßbedin- gungen (25 °C, nach 1 d stehen bei Raumtemperatur):

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 72.9$ (s, 53a, 78 %); $\delta = -12.7$ (s, 53b, 22 %). ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 2.43$ (d, $J_{\text{PCNCH}} = 3.5$ Hz, 6 H, NMe_2 , 53a); $\delta = 2.45$ (s, 6 H, NMe_2 , 53b); $\delta = 3.8$ (t, $J_{\text{PCH}} = 3.4$ Hz, 1 H, $\text{P}-\text{C}(\text{H})-\text{P}$, 53b); $\delta = 8.7$ (d, $J_{\text{PCH}} = 14.9$ Hz, 1 H, $\text{P}=\text{CH}$, 53a). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 44.8$ (s, $J_{\text{PC}} < 1$ Hz, NMe-trans , 53a); $\delta = 40.6$ (d, $J_{\text{PC}} = 26.1$ Hz, NMe-cis , 53a); $\delta = 144.3$ (d, $J_{\text{PC}} = 38.0$ Hz, C-i); $\delta = 127 - 137$ (überlagerte Signale von C-o, C-m und C-p); $\delta = 189.3$ (d, $J_{\text{PC}} - 47.2$ Hz, $-\text{P}=\text{C}$, 53a).

Versuch 87 1-Dimethylamino-1-methyl-methylidenphenylphos-
phan 54

In einem 50 ml Schlenkkolben wurden 629.6 mg (1.16 mmol) $(\text{PhP})_5$ in 6 ml THF gelöst und bei Raumtemperatur mit 5.1 ml (5.83 mmol) einer 1.14 M Lösung von Ph_3SnLi versetzt. Nach 10 min Rühren gab man zu der tiefroten Lösung 1.18 g (5.83 mmol) des

Imidsäureestersalzes $\text{MeC(OEt)NMe}_2\text{BF}_4$, gelöst in 2 ml THF, zu und ließ weitere 10 min rühren. Die Reaktionslösung zeigte im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: $\delta = 85.7$ (s, 54, 38 %); $\delta = -5.6$ (m, $(\text{PhP})_5$, 48 %); $\delta = -108.4$ und $\delta = -109.2$ (s, ohne Zuordnung, zusammen 14 %). Anschließend wurde das Lösungsmittel vollständig abgezogen und der Rückstand mit 20 ml Hexan extrahiert. Nach dem Abfristen vom Ungelösten wurde erneut das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das zurückgebliebene Öl einer Hochvakuumdestillation unterworfen. Das zähflüssig übergehende 54 verfestigte bereits im Kühler zu einem honigartigen fahlgelben Produkt. Ausbeute: 0.36 g (2.0 mmol, 34 %), Sdp. 55 - 57 °C/ $2.5 \cdot 10^{-4}$ Torr, [344]: 118 - 123 °C/ 1 Torr);

54 $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NP}$ (179.2) Ber.: C 67.03, H 7.87; N 7.82
Gef.: C 66.67; H 7.84; N 7.61

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): 86.4 ; ^1H -NMR (CD_3CN): $\delta = 1.92$ (d, $J_{\text{PCCH}} = 5.8$ Hz, 3 H, Me); $\delta = 2.63$ (d, $J_{\text{PCNCH}} = 4.3$ Hz, 6 H, NMe); $\delta = 7.2$ (m, 3 H) und $\delta = 7.6$ (m, 2 H) (Phenyl); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN): $\delta = 21.6$ (d, $J_{\text{PCC}} = 10.7$ Hz, Me), $\delta = 41.4$ (d, $J_{\text{PCNC}} = 17.8$ Hz, NMe), $\delta = 128.5$ (s, $^4J_{\text{PC}} < 1$ Hz, C-p), $\delta = 126.7$ (d, $^3J_{\text{PC}} = 2.3$ Hz, C-m), $\delta = 136.2$ (d, $^2J_{\text{PC}} = 12.5$ Hz, C-o), $\delta = 143.9$ (d, $^1J_{\text{PC}} = 42.7$ Hz, C-1), $\delta = 196.4$ (d, $J_{\text{PC}} = 61.9$ Hz, -P=C).

Versuch 88 Bis(dimethylaminomethyliden)phenylphosphan 55

In einem 50 ml Schlenkkolben wurden 1.16 g (2.1 mmol) $(\text{PhP})_5$ in 5 ml THF mit 9.4 ml (10.7 mmol) einer 1.14 M Lösung von Ph_3SnLi versetzt und 5 min gerührt. Zu der tiefrot gefärbten Lösung wurden 1.8 g (10.8 mmol) Tetramethylharnstoffdichlorid, gelöst in 5 ml CH_3CN , zugegeben und 15 min gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel vollständig abgezogen und der Rückstand mit 20 ml Hexan extrahiert. Nach dem Abtrennen vom Ungelösten wurde das Filtrat vollständig eingedampft und der ölige Rückstand einer Vakuumdestillation unterworfen. 55 ging dabei als gelbes Öl über. Ausbeute: 686.4 mg (3.3 mmol, 31 %), Sdp. 48 - 50 °C/ $1.5 \cdot 10^{-4}$ Torr ([346]: 92 - 93 °C/0.05 mm), lösl. THF, C_6H_6 , CH_3CN . $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF, Reaktionslösung): $\delta = 25.2$ (s, 55, 41 %), $\delta = -5.6$ (m, $(\text{PhP})_5$, 59 %).

55 $C_{11}H_{17}N_2P$ (208.2) Ber.: C 63.45; H 8.23; N 13.45

Gef.: C 62.40; H 8.06; N 14.80

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_3CN): $\delta = 18.2$; (C_6D_6): $\delta = 26.1$; ^1H -NMR (CD_3CN): $\delta = 2.37$ (s, 6 H, NMe); $\delta = 2.45$ (s, 6 H, NMe); $\delta = 7.2$ bis 7.5 (m, 5 H, Phenyl); $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_3CN): $\delta = 40.4$ (d, $J_{PCNC} = 12.2$ Hz, NMe), $\delta = 125.3$ (s, $^4J_{PC} < 1$ Hz, C-p), $\delta = 128.4$ (d, $^3J_{PC} = 4.8$ Hz, C-m), $\delta = 134.0$ (d, $^2J_{PC} = 15.2$ Hz, C-o), $\delta = 146.3$ (d, $^1J_{PC} = 43.9$ Hz, C-1), $\delta = 200.2$ (d, $J_{PC} = 68.9$ Hz, -P=C).

Versuch 89 Ozonisierung von N,N-dimethylaminomethyliden-phenylphosphan 53

In einem NMR-Röhrchen wurden 165.1 mg (1.0 mmol) 53 (dargestellt nach Versuch 86) in 2 ml CD_3CN gelöst. Dann wurde 5 s lang ein O_2/O_3 -Strom eingeleitet und ein $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum gemessen: AB, $\delta_A = 42.0$, $\delta_B = 30.5$, $J_{AB} = 30.0$ Hz (11 %); AB, $\delta_A = 30.5$, $\delta_B = -54.1$, $J_{AB} = 31.9$ Hz (9 %); $\delta = 68.0$ (s, 53a, 19 %); $\delta = -10.9$ (s, 53b, 61 %).

Nach weiterem Einleiten von Ozon (insgesamt 1 min) zeigte das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: AB, $\delta_A = 41.0$, $\delta_B = -28.9$, $J_{AB} = 29.9$ Hz (25 %); AB, $\delta_A = 30.6$, $\delta_B = -54.5$, $J_{AB} = 31.1$ Hz (33 %); weitere Signalgruppen bei $\delta = 29$, 25 und 5 (insgesamt 42 %). Bei weiterem Einleiten von Ozon verschwinden die Signale der beiden AB-Systeme, im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum sind nur noch breite Signalberge bei $\delta = 40$ bis 20 zu erkennen.

Versuch 90 Bis(dimethylamidinio)phenylphosphinat 56

In eine Lösung von 353.0 mg (1.7 mmol) 55 (dargestellt nach Versuch 88) in 2 ml CD_3CN wurden bei Raumtemperatur 5 bis 60 s lang ein O_2/O_3 -Strom eingeleitet und der Fortschritt der Reaktion ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach vollständigem Abziehen des Lösungsmittels erhielt man nach Umkristallisieren aus Ether 56 in farblosen, an der Luft zerfließenden Plättchen. Ausbeute: 261.0 mg (1.1 mmol, 64 %), Schmp. 149 - 150 °C.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN): $\delta = 8.0$; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN): $\delta = 44.7$
 (d, $^3\text{J}_{\text{PC}} = 1.5$ Hz, NMe), $\delta = 129.0$ (d, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 12.1$ Hz, C-o),
 $\delta = 131.0$ (s, $^4\text{J}_{\text{PC}} < 1$ Hz, C-p), $\delta = 131.6$ (d, $^3\text{J}_{\text{PC}} = 9.0$ Hz,
 C-m), $\delta = 140.5$ (d, $^1\text{J}_{\text{PC}} = 139.2$ Hz, C-i), $\delta = 179.9$ (d, $\text{J}_{\text{PC}} =$
 91.6 Hz, Amidinio-C). ^1H -NMR (CD_3CN): $\delta = 3.2$ (s, 6 H, NMe),
 $\delta = 2.7$ (s, 6 H, NMe), $\delta = 7.4$ (m, Phenyl).

56 $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$ (240.2) Ber.: C 54.99; H 7.13; N 11.66
 Gef.: C 54.32; H 7.62; N 11.51

Versuch 91 1.2.3.4-Tetraphenyl-1.2.3.4-tetraphospholane 57a - d

1.08 g (2.0 mmol) $(\text{PhP})_5$ wurden in 10 ml THF gelöst und mit 8.8 ml (10.0 mmol) einer 1.14 M Lösung von Ph_3SnLi versetzt. Nach 10 min Rühren gab man bei Raumtemperatur langsam 2.5 mmol des 1.1-Dichloralkans $\text{RR}'\text{CCl}_2$ ($\text{R} = \text{R}' = \text{H}, \text{Me}$; $\text{R} = \text{H}, \text{R}' = \text{Me}, \text{Ph}$) zu, worauf sich die Farbe der Lösung nach kirschrot vertiefte. Man ließ über Nacht abreagieren und zog anschließend das THF vollständig ab. Dann extrahierte man den Rückstand mit 35 ml Pentan, frittierte vom Ungelösten ab und befreite das nun fast farblose Filtrat erneut vom Lösungsmittel. Den öligen, leicht gelb gefärbten Rückstand nahm man in möglichst wenig CH_3CN auf und chromatografierte über $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}_3\text{CN}$ (s. Allg. Teil, Abschnitt 15.1.). Man erhielt die Tetraphospholane 57a - d als Öle, die sich beim Trocknen im HV zum Teil verfestigten, l. THF, CS_2 , CHCl_3 , swl. CH_3CN .

Für die ^{31}P -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten s. Tab. 27 und 30, Abschnitt 10.3.6.2.)

Versuch 91aa 1.2.3.4-Tetraphenyl-1.2.3.4-tetraphospholan 57a

10 mmol 45y wurden mit 0.16 ml CH_2Cl_2 umgesetzt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte: 57a (92 %), $\delta = -10$ bis -24 (s, ohne Zuordnung, 8 %). Das $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte: $\delta = -143.0$ (s, $\text{Ph}_3\text{SnSnPh}_3$, 100 %). Im $^{31}\text{P}^1\text{H}$ -gekoppelten NMR-Spektrum sind die Linien vom A-Teil verbreitert (Halbhöhenbreite: 20 Hz).

Wurden 10 mmol 45y mit 0.64 ml (10 mmol) CH_2Cl_2 umgesetzt, so

zeigte das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung: 57a (78 %), $\delta_{\text{A}} = -28,9$, $\delta_{\text{B}} = 3,1$, $\delta_{\text{C}} = -29,3$, $J_{\text{AB}} = 167,1$ Hz, $J_{\text{BC}} = 200,4$ Hz, $J_{\text{AC}} < 1$ Hz, ohne Zuordnung, 12 %); $\delta = 7$ bis -39 (ohne Zuordnung, 10 %).

Versuch 91ab Umsetzung von 45y mit Chloroform

In einem NMR-Röhrchen wurden 2 mmol 45y mit 0.04 ml (0.5 mmol) CHCl_3 umgesetzt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte: 57a (65 %), $\delta = -5.4$ (m, $(\text{PhP})_5$, 35 %).

Versuch 91ba 1.2.3.4-Tetraphenyl-5-methyl-1.2.3.4-tetra-
phospholan 57b

10 mmol 45y wurden mit 0.21 ml (2.5 mmol) 1.1-Dichlorethan umgesetzt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte: 57b (100 %). Nach Aufarbeitung in beschriebener Weise erhielt man 57b als hellgelbes Öl.

57b $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{P}_4$ (460.3) Ber.: C 67.83; H 5.25
 Gef.: C 66.51; H 5.79

Im $^{31}\text{P}^1\text{H}$ -gekoppelten-NMR-Spektrum sind die Linien für den AB-Teil verbreitert (Halbhöhenbreite: 18 Hz).

Versuch 91bb Umsetzung von 45y mit 1.1.1-Trichlorethan

In einem NMR-Röhrchen wurden 2 mmol 45y mit 0.05 ml (0.5 mmol) MeCCl_3 umgesetzt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte: 57b (25 %), $\delta = -5.5$ (m, $(\text{PhP})_5$, 75 %).

Versuch 91c 1.2.3.4.5-Pentaphenyl-1.2.3.4-tetraphospholan 57c

10 mmol 45y wurden mit 0.32 ml (2.5 mmol) Benzalchlorid umgesetzt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte: 57e (75 %), $\delta = -5.4$ (m, $(\text{PhP})_5$, 15 %), $\delta = -19.1/-19.4$ 51g, Diastereomere, 10 %). Im $^{31}\text{P}^1\text{H}$ -gekoppelten-NMR-Spektrum sind die Linien des AB-Teils verbreitert (Halbhöhenbreite: 14 Hz). Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum findet man für das Signal von C-5: $\delta = 51.6$ (d eines pq, $J_{\text{CH}} = 130.2$ Hz).

Versuch 91d 1.2.3.4-Tetraphenyl-5.5'-dimethyl-1.2.3.4-tetraphospholan 57d

10 mmol 45y wurden mit 0.26 ml (2.5 mmol) 2.2-Dichlorpropan umgesetzt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR der Reaktionslösung zeigte: 57d (100 %). Im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum fanden sich folgende Signale: $\delta = -142.9$ (s, $\text{Ph}_3\text{SnSnPh}_3$, 82 %); $\delta = -94.0$ (s, ohne Zuordnung, 18 %).

Nach Aufarbeitung in beschriebener Weise erhielt man 57d als gelbes Öl.

57d $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{P}_4$ (471.3) Ber.: C 68.79; H 5.55
Gef.: C 70.81; H 6.16

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -gekoppelten-NMR-Spektrum sind die Linien vom A-Teil stark verbreitert (Halbhöhenbreite: 63 Hz).

Zur Abklärung des Reaktionsergebnisses wurde Ph_3SnLi mit Me_2CCl_2 umgesetzt. Das $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus 1.3 ml (1.5 mmol) einer 1.14 M Lösung von Ph_3SnLi und 0.08 ml (0.75 mmol) Me_2CCl_2 zeigte: $\delta = -143.0$ (s, $\text{Ph}_3\text{SnSnPh}_3$, 60 %), $\delta = -94.0$ (s, ohne Zuordnung, 20 %), $\delta = -104$ (s, ohne Zuordnung, 15 %).

Versuch 92 Umsetzung von 45y mit 1.1-Dichloralkanen $\text{RR}'\text{CCl}_2$ ohne Bildung von Tetraphospholanen

2 mmol 45y (dargestellt nach Versuch 67a) wurden in 2 ml THF bei Raumtemperatur mit

- a) 59.3 mg (0.5 mmol) Ph_2CCl_2
- b) 161.5 mg (0.5 mmol) $(4\text{-NMe}_2\text{-C}_6\text{H}_4)_2\text{CCl}_2$
- c) 87.1 mg (0.5 mmol) Tetrachlorocyclopropan $(\text{C}_2\text{Cl}_2)_2\text{CCl}_2$
- d) 0.05 ml (0.5 mmol) CCl_4

umgesetzt, wobei sich die Lösung erwärmte. In allen Fällen zeigte das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur das Signal von $(\text{PhP})_n$ ($n = 4, 5$).

Versuch 93a Umsetzung von 45y mit Dichlormethyldimethyl-
ammoniumchlorid

1 mmol 45y (dargestellt nach Versuch 67a) wurden mit 162.4 mg (1 mmol) NMe_2CCl_3 bei 5 °C umgesetzt, worauf sich die Lösung unter starker Wärmeentwicklung momentan entfärbte. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte nur das Signal von PhPCl_2 ($\delta = 162$).

Versuch 93b Umsetzung von $(\text{PhP})_5$ mit Dichlormethyldimethyl-
ammoniumchlorid

In einem NMR-Röhrchen wurden 108.0 mg (0.2 mmol) $(\text{PhP})_5$ in 2 ml THF mit 162.4 mg (1 mmol) NMe_2CCl_3 versetzt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte nur das Signal von PhPCl_2 ($\delta = 162$).

Versuch 94 Umsetzung von 45y mit N,N-dimethylaminomethyliden-
phenylphosphan 53

Zu einer Lösung von 165.1 mg (1 mmol) 53 (dargestellt nach Versuch 86) wurde eine Lösung von 1 mmol 45y (dargestellt nach Versuch 67a) in 1 ml THF bei Raumtemperatur zugegeben und 1 d gerührt. Wie das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte, blieben die Ausgangsverbindungen unumgesetzt.

Versuch 95 Umsetzung von 45y mit dem Phosphaalken
 $(\text{EtO})_2\text{OP}-(\text{NMe}_2)\text{HC}=\text{P}=\text{CH}(\text{NMe}_2)$ [371]

In einem 25 ml Schlenkkolben wurden 361.2 mg (2.0 mmol) 1.3-Bis-(dimethylamino)-2-phosphaallylchlorid $(\text{NMe}_2)\text{HC}=\text{P}=\text{CH}(\text{NMe}_2)\text{Cl}$ [361], gelöst in 4 ml CH_3CN , mit 2.1 ml (2.0 mmol) einer 0.96 M Lösung von $(\text{EtO})_2\text{PNa}$ (s.15.3.) versetzt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte: AB, $\delta_A = 32.6$, $\delta_B = 24.0$, $J_{AB} = 26.9$ Hz. Anschließend wurden 4 mmol 45y (dargestellt nach Versuch 67a) zugesetzt und 1 d gerührt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte:
 $\delta = -92.1/-150.6$ (45by, 45ay, zusammen 42 %), $\delta = 69.4$ (s, 53a, 21 %), $\delta = 21.2$ (s, 19 %), $\delta = -27.8$ (s, 10 %), $\delta = -21.5$ (s, 8 %).

Versuch 96 Umsetzung von 45y mit Pyrido[1.2-a]-1H-1,3,4-diazaphosphol

In einem NMR-Röhrchen wurde eine Lösung von 1 mmol 45y (dargestellt nach Versuch 67a) in 1 ml THF mit 130.1 mg (1 mmol) Diazaphosphol versetzt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der kirschroten Lösung zeigte nach 1 d Rühren: 57a (26 %, ^{31}P -NMR-Daten s. Tab. 27), $\delta = 195.6$ (s, 24 %), unidentifizierte Signalgruppen 50 %).

Versuch 97 Umsetzungen, die 45y in 57x überführen

2 mmol 45y (dargestellt nach Versuch 67a) in 1.5 ml THF wurden bei Raumtemperatur umgesetzt mit

- 75.4 mg (0.5 mmol) Quadratsäuredichlorid $(\text{CCl})_2(\text{CO})_2$ in 1 ml CH_3CN
- 84.4 mg (0.5 mmol) 1.3-Dimethyl-2-chlorimidazolidiniumchlorid $(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CCl}^+ \text{Cl}^-$ in 2 ml CH_3CN
- 91.6 mg (0.5 mmol) Pivaloylsäure-N,N-dimethylamidchlorid $t\text{Bu}(\text{NMe}_2)_2\text{CCl}^+ \text{Cl}^-$ in 1.5 ml CH_3CN
- 102.1 mg (0.5 mmol) N,N-dimethylbenzamidchlorid $\text{Ph}(\text{NMe}_2)_2\text{CCl}^+ \text{Cl}^-$ in 1 ml CH_3CN
- 179.1 mg (0.5 mmol) 1-Chloro-2.3-bis(diisopropylamino)cyclopropenyl-iumtetrafluoroborat $(\text{N}^i\text{Pr}_2\text{C})_2\text{CCl}^+ \text{BF}_4^-$ in 3 ml CH_3CN

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösungen von V 97a - e wurden folgende Signale (mit %-Anteil am Gesamthosphor) gefunden:

V 97	<u>57x</u>	$(\text{PhP})_5$	weitere Signale im $^{31}\text{P}^1\text{H}$ -gekoppelten-NMR
a	40	60	_____
b	30	65	$\delta = -161.1$ (s, PhPCl_2 , 5 %)
c	47	32	$\delta = -75.1$ (d, $J_{\text{PH}} = 214.2$ Hz, 10 %), $\delta = -85.2$ (d, $J_{\text{PH}} = 215.9$ Hz, 11 %)
d	20	64	$\delta = -35.8$ (s, 7 %), $\delta = -44.1$ (s, 5 %) $\delta = -50.4$ (s, $J_{\text{P}^{117}\text{Sn}} = 602.9$ Hz, $J_{\text{P}^{119}\text{Sn}} = 623.3$ Hz, Sn-Satelliten besitzen 14.6 % (berechnet: 16.2 %) der Gesamtintensität des Hauptsignals , 4 %).
e	35	0	$\delta = -50.1$ (s, 15 %), $\delta = -43.3$ (s, 8 %), $\delta = -33$ s, 2 %), $\delta = -0.5$ bis -17 (40 %).

In allen Fällen wurde das AA'XX'-Spinsystem von 57x mittels DAVIN-2 [326] simuliert, die ^{31}P -NMR-Parameter finden sich in Tab. 27 (Abschnitt 10.3.6.2.). Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -gekoppelte-NMR-Spektrum zeigt keine wesentliche Verbreiterung des A-Teils, wie es für 57a, b, c und d (vgl. Versuche 91aa, 91ba, 91c und d gefunden wurde).

Im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von V 97a und e wurde nur das Signal von Hexaphenyldistannan ($\delta^{119}\text{Sn} = -143$) gefunden.

Wurde die Reaktion bei -78°C durchgeführt, so zeigte das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach dem Auftauen nur das Signal von $(\text{PhP})_5$.

Bei überschüssig zugegebenem Amidchlorid (45y : Amidchlorid < 4:1) zeigte das ^{31}P -NMR-Spektrum kein Signal für 57x, statt dessen stieg der Anteil von $(\text{PhP})_5$ und PhPCl_2 an.

Beim zweitägigen Erwärmen der Reaktionslösung aus V 97c auf 60°C sank der Anteil an 57x unter 10 %.

Versuch 98a Umsetzung von 45y mit Pivaloylsäuredimethylamidchlorid und Methylenchlorid

Eine Lösung von 1 mmol 45y (dargestellt nach Versuch 67a) in THF wurde in einem NMR-Röhrchen mit 45.8 mg (0.25 mmol) $^t\text{Bu}(\text{NMe}_2)\text{CCl}_2$ gelöst in 2 ml CH_3CN , versetzt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte nach 1 d: 57x (38 %), $(\text{PhP})_5$ (62 %). Durch Zugabe von 0.54 ml (0.62 mmol) einer 1.14 M Lösung von Ph_3SnLi wurde das Cyclophosphan wieder in 45y überführt, 57x blieb erhalten. Dann wurden 0.05 ml CH_2Cl_2 zugegeben. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der resultierenden Lösung zeigte, daß 57x und 57a nebeneinander vorlagen.

Versuch 98b Umsetzung von 57x mit Methylenchlorid

Eine nach Versuch 97c dargestellte Lösung, die 57x enthielt, wurde mit 0.31 ml (5.0 mmol) CH_2Cl_2 4 d bei 60°C gehalten. Im ^{31}P -NMR-Spektrum war das Signal von 57x vollständig zu Gunsten von 57a verschwunden.

Versuch 99 Umsetzung von Phenylphosphorylphosphiden und von Phenylcyanphosphid mit Diphenylacetylen

Zu einer Lösung von 1 mmol $\text{Bu}_4\text{N}^+ \text{PhPCN}^-$ (dargestellt nach Versuch 17a), 1 mmol $\text{PhP-P(=O)Ph}_2\text{Na}$ (nach Versuch 41a) oder von 1 mmol $\text{PhP-P(=O)(NMe}_2)_2\text{Na}$ (nach Versuch 42a) wurden 178.2 mg (1 mmol) $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ gegeben. Auch nach mehrtägigem Erhitzen auf 60 °C zeigte das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur das Signal der Ausgangsverbindung.

Versuch 100 1.2.3-Triphenyl-1.2.3-triphospholene 58a - 1

Zu einer Lösung von 7.5 mmol 45y (dargestellt nach Versuch 67a) in 10 ml THF wurden bei Raumtemperatur 2.5 mmol Alkin (V 100a, f und h) gegeben und 1 d gerührt, wobei sich die Farbe der Lösung nach kirschrot vertiefte. Nachdem sich 45y laut ^{31}P -NMR-Spektrum vollständig umgesetzt hatte wurde die Lösung im HV bis zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde mit 25 ml CH_3CN aufgenommen und über Nacht gerührt. Nach Abtrennung vom Unge- lösten wurde das hellrot gefärbte Filtrat stark einkonzentriert und über $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}_3\text{CN}$ (s. Allg. Teil, Abschnitt 15.1.) chromatographiert. Die Hauptmenge des Triphospholens befand sich in den ersten, leicht gelb gefärbten Fraktionen. Orange bis braun gefärbte Produkte blieben im ersten Drittel der Säule zurück. Man erhielt 58a, f und h als klare Öle, 1. THF, CH_3CN , C_6H_6 und CS_2 .

Die Versuche V 100b, c, d, e, g und 1 wurden mit 2 mmol 45y und 0.67 mmol Alkin durchgeführt, ohne daß die Triphospholene isoliert wurden.

Bei überschüssiger Zugabe des Alkins (45y : Alkin < 3:1) reagierte laut ^{31}P -NMR-Spektrum 45y bereits nach 6 h vollständig ab. Die ^{31}P -NMR-Daten und die Diastereomerenverhältnisse der Triphospholene befinden sich in Tab. 33, Abschnitt 10.3.7.2.).

Versuch 100a 1.2.3-Triphenyl-4-propyl-1.2.3-triphospholene 58a

7.5 mmol 45y wurden mit 0.25 ml (2.5 mmol) 1-Pentin umgesetzt. Man erhielt 58a als farbloses Öl, Ausbeute 0.68 g (1.73 mmol, 69 %)

IR: $\nu = 1580 \text{ cm}^{-1}$ (C=C).

57a $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{P}_3$ (392.3) Ber.: C 70.40; H 5.90

Gef.: C 70.41; H 6.05

Durch Umsetzung von 45y mit 1-Pentin in verschiedenen Verhältnissen erhielt man folgende Produktverteilung:

<u>45y</u> : HC≡CPr	<u>58a</u> ¹	<u>58a</u> ²	<u>58a</u> ³
3 : 1	52	38	10
1 : 1	83	17	0
1 : 2	95	0	0

Durch Chromatographieren eines Ansatzes mit dem Umsetzungsverhältnis 45y : 1-Pentin = 1:2 erhielt man hauptsächlich das Isomer 58a¹.

³¹P¹H-NMR (CD₃CN): $\delta = 29.5$ (dd, $^2J_{\text{PH}} = 44.3 \text{ Hz}$, P-1), die übrigen Linien sind lediglich verbreitert, s. Tab. 33)

¹H-NMR (CD₃CN): $\delta = 0.73$ (m, 3 H, Me), $\delta = 1.35$ (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), $\delta = 2.24$ (m, 2 H, $\alpha\text{-CH}_2$), $\delta = 7.01$ (ddd, $^2J_{\text{PH}} = 44.3 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{PH}} = 14.5 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{PH}} = 4.1 \text{ Hz}$, 1 H, C=CH), $\delta = 7.4$ (m, 5 H, Phenyl).

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN): $\delta = 13.9$ (s, Me), $\delta = 24.0$ (dd, $^3J_{\text{PC}} = 6.6 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{PC}} = 1.4 \text{ Hz}$, $\beta\text{-CH}_2$), $\delta = 37.5$ (dd, $^2J_{\text{PC}} = 23.4 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{PC}} = 2.9 \text{ Hz}$, $\alpha\text{-CH}_2$), $\delta = 139 - 127$ (m, Phenyl), $\delta = 159.7$ (d, $J_{\text{PC}} = 27.1 \text{ Hz}$, C=C-P), $\delta = 159.8$ (d, $J_{\text{PC}} = 26.4 \text{ Hz}$, C=C-P).

Versuch 100b Umsetzung von 45y mit 1-Hexin zu 58b

2 mmol 45y wurden mit 0.08 ml HC≡C-Bu umgesetzt. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte: 58b¹ (63 %), 58b² (14 %), 58b³ (12 %), $\delta = -1.5$ (s, ohne Zuordnung, 11 %). Das ³¹P¹H-gekoppelte-NMR-Spektrum zeigte: $\delta = 29.7$ (dd, $^2J_{\text{PH}} = 39.3 \text{ Hz}$, P-1), die übrigen Linien sind lediglich verbreitert, s. Tab. 33).

Versuch 100c Umsetzung von 45y mit 1-Oktin zu 58c

2 mmol 45y wurden mit 0.1 ml HC≡C-Hex umgesetzt. Das ³¹P{¹H}-NMR-spektrum zeigte nach 4 h: 58c¹ (74 %), 58c² (16 %), 58c³ (10 %).

Nach 1 d zeigte das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: $\underline{58c^1}$ (16 %), $\delta = 10.2$ (s, ohne Zuordnung, 10 %), ABC, $\delta_A = 3.8$, $\delta_B = 24.4$, $\delta_C = -13.9$, $J_{AB} = 17.6$ Hz, $J_{BC} = 29.8$ Hz, $J_{AC} = 8$ Hz (ohne Zuordnung, 28 %), $\delta = -10$ bis -35 (s, ohne Zuordnung, zusammen 46 %).

Wurden 2 mmol $\underline{45y}$ mit 0.3 ml (2 mmol) $\text{HC}\equiv\text{C-Hex}$ umgesetzt, so zeigte sich im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: $\underline{58c^1}$ (92 %), $\delta = 47, 48, 55, 56$ zusammen 8 %). Das $^{31}\text{P}^1\text{H}$ -gekoppelte-NMR-Spektrum zeigte: $\delta = 29.3$ (dd, $^2J_{\text{PH}} = 39.3$ Hz, PhP-1), die übrigen Linien sind lediglich verbreitert, s. Tab. 33).

Versuch 100d Umsetzung von $\underline{45y}$ mit Phenylacetylen

2 mmol $\underline{45y}$ wurden mit 0.08 ml (0.67 mmol) $\text{HC}\equiv\text{C-Ph}$ umgesetzt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte: $\underline{58d^1}$ (46 %), $\underline{58d^2}$ (36 %), $\underline{58d^3}$ (8 %), $\delta = 42.0$ (s, 6 %), $\delta = 2.4$ (s, 4 %). Das $^{31}\text{P}^1\text{H}$ -gekoppelte-NMR-Spektrum zeigte: $\delta = 31.1$ (dd, $^2J_{\text{PH}} = 41.6$ Hz, P-1), die übrigen Linien sind verbreitert (s. Tab. 33).

Wurden 2 mmol $\underline{45y}$ mit 0.01 ml (2.0 mmol) $\text{HC}\equiv\text{C-Ph}$ versetzt, so waren im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nach 1 d folgende Signale zu finden: $\delta = -43$ (s, 55 %), $\delta = -53$ (s, 37 %), $\delta = -43$ (s, 3 %), $\delta = -30$ (s, 5 %).

Versuch 100e Umsetzung von $\underline{45y}$ mit Trimethylsilylacetylen

2 mmol $\underline{45y}$ wurden mit 0.09 ml (0.67 mmol) $\text{HC}\equiv\text{C-SiMe}_3$ versetzt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte: $\underline{58e}$ (93 %), $\delta = -27.1$ (s, 7 %). Im $^{31}\text{P}^1\text{H}$ -gekoppelten-NMR-Spektrum wurde gefunden: $\delta = 49.2$ (dd, $^2J_{\text{PH}} = 44.4$ Hz, P-1), alle übrigen Linien sind verbreitert, s. Tab. 33).

Versuch 100f Umsetzung von $\underline{45y}$ mit Trimethylstannylacetylen

2 mmol $\underline{45y}$ wurden mit 0.6 ml (0.67 mmol) einer 1.11 M Lösung von $\text{HC}\equiv\text{C-SnMe}_3$ in THF versetzt. Nach 1 h zeigte das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung: $\underline{58f}$ (80 %), $\delta = -22.1$ (s, 20 %). Nach 1 d waren die Signale von $\underline{58f}$ verschwunden, es wurden nur noch Signale im Bereich von $\delta = -22$ bis -40 beobachtet.

Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte: $\delta = 126 - 129$ (überlagert, C-o, C-m, C-p), $\delta = 130.0$ (pt, $^1\text{J}_{\text{PC}} + ^2\text{J}_{\text{PC}} = 7.9$ Hz, C-i); $\delta = 134.2$ (dd, $^1\text{J}_{\text{PC}} + ^2\text{J}_{\text{PC}} = 17$ Hz, C=C).

Wurden 2 mmol 45y mit 356.4 mg (2 mmol) $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Ph}$ umgesetzt und 2 d gerührt. so zeigte das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: 58h (92 %), $\delta = -35.6$ (s, $(\text{PhPCPh})_2$ [21]: $\delta = -37.5$, 8 %).

Versuch 100i Umsetzung von 45y mit Phenylpropionlsäure-ethylester

2 mmol 45y wurden mit 0.07 ml (0.67 mmol) $\text{Ph-C}\equiv\text{C-COOEt}$ umgesetzt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte: 58i (27 %), $\delta = -5,3$ und $\delta = -48.1$ (m bzw. s, $(\text{PhP})_{5,4}$, zusammen 44 %), $\delta = -9.3$ (s, 12 %), $\delta = -9.5$ (s, 18 %).

Beim Versuch 58i in beschriebener Weise zu isolieren, erhielt man nach dem Abziehen des Acetonitrils im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur das Signal von 57x (vgl. dazu Abschnitt 10.3.6.3. und Tab. 27).

Versuch 100j Umsetzung von 45y mit 3-Dimethylamino-1-propin

2 mmol 45y wurden mit 0.07 ml (0.67 mmol) $\text{HC}\equiv\text{C-CH}_2\text{NMe}_2$ umgesetzt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte: ABC, $\delta_{\text{A}} = 3.8$, $\delta_{\text{B}} = 24.4$, $\delta_{\text{C}} = -13.9$, $\text{J}_{\text{AB}} = 17.6$ Hz, $\text{J}_{\text{BC}} = 29.8$ Hz, $\text{J}_{\text{AC}} = 8.0$ Hz (ca. 45 %), $\delta = -16$ bis $\delta = -32$ (Signale überlagert, ohne Zuordnung, zusammen ca. 40 %), $\delta = 19$ bis $\delta = 9$ (Signale überlagert, ohne Zuordnung, ca. 15 %).

Versuch 101 Umsetzungen von 45y mit Alkinen, die nicht zu Triphospholene führen

In einem NMR-Röhrchen wurden 2 mmol 45y (dargestellt nach Versuch 67a) in 2 ml THF bei Raumtemperatur mit

- a) 0.1 ml (0.67 mmol) 2-Butin $\text{Me-C}\equiv\text{C-Me}$
- b) 0.1 ml (0.67 mmol) 4-Octin $\text{Pr-C}\equiv\text{C-Pr}$
- c) 0.07 ml (0.67 mmol) Propiolsäureethylester $\text{H-C}\equiv\text{C-COOEt}$
- d) 0.07 ml (0.67 mmol) Methylpropiolsäuremethylester $\text{Me-C}\equiv\text{C-COOMe}$
- e) 0.08 ml (0.67 mmol) Acetylendicarbonsäurediethylester $\text{EtOOC-C}\equiv\text{C-COOEt}$

umgesetzt. In allen Fällen hatte sich 45y laut ^{31}P -NMR-Spektrum vollständig in $(\text{PhP})_n$ umgewandelt.

- f) Nach Einleiten von Acetylen zeigte das ^{31}P -NMR-Spektrum:
 $\delta = -28$ (s, 40 %); $\delta = 15$ bis -25 (breite Signalberge, 60 %).
- g) 0.15 ml (0.67 mmol) Bis(trimethylsilyl)acetylen $\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{C-SiMe}_3$
 bewirkten keine Umsetzung von 45y.

Versuch 102 Umsetzung von Lithiumtriphenylsilan mit Alkinen und nachfolgender Zugabe von $(\text{PhP})_5$

1.75 ml (2.0 mmol) einer 1.14 M Lösung von Ph_3SnLi wurden mit 0.67 mmol Alkin umgesetzt und ein $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Anschließend wurden 216.0 mg (0.4 mmol) $(\text{PhP})_5$, gelöst in 2 ml THF, zugegeben und ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum gemessen.

0.67 mmol Alkin	$\delta^{119}\text{Sn}$	$\delta^{31}\text{P}$
0.07 ml $\text{HC}\equiv\text{C-Pr}$	$\delta = -105$ (s, Ph_3SnLi , 67 %) $\delta = -183$ (s, 23 %), $\delta = -95$, -101, -150, -171 (zus. 10 %)	<u>58a</u> ¹ (74 %), $\delta =$ -30, -33 (zus. 21 %) $\delta = -103$ (5 %)
119.4 mg $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Ph}$	$\delta = -124$ (s, br., 100 %)	<u>58h</u> (100 %)
0.08 ml $\text{EtCOO-C}\equiv\text{C-COOEt}$	$\delta = -143$ (s, $\text{Ph}_3\text{SnSnPh}_3$, 70 %) $\delta = -93$ (s, 20 %), $\delta = -89$ (s, 10 %)	$(\text{PhP})_5$ (100 %)

a) 0.1 ml HC≡C-Me $\frac{^{31}\text{P-NMR: } 58\text{a}^1}{(100\%)}$
 b) 0.1 ml HC≡C-Pr $\frac{^{31}\text{P-NMR: } 58\text{b}^1}{(100\%)}$
 c) 178.2 mg Ph-C≡C-Ph $\frac{^{31}\text{P-NMR: } 58\text{h}}{(100\%)}$

¹H-NMR (CD₃CN, 90 MHz, JEOL): δ = 2.78 und 3.08 (Δν = 26.5 Hz, zur Analyse des Multipletts s. Abschnitt 10.3.7.4., 4 H, CH₂); δ = 1.03 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6 H, Me); δ = 7.3 und 7.6 (m, 5 H, Phenyl). ¹H-NMR (CD₃CN, 360 MHz, BRUKER): δ = 2.85 und 3.15 (Δν = 100 Hz, zur Analyse des Multipletts s. Abschnitt 10.3.7.4., 4 H, CH₂), δ = 1.05 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6 H, Me), δ = 7.3 und 7.6 (m, 5 H, Phenyl).

$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN): $\delta = 14.4$ (pt, $^3\text{J}_{\text{PC}} + ^4\text{J}_{\text{PC}} = 1.5$ Hz, Me), $\delta = 46.0$ (pt, $^2\text{J}_{\text{PC}} + ^3\text{J}_{\text{PC}} = 5.8$ Hz, NCH_2), $\delta = 129.2$ (pt, $^3\text{J}_{\text{PC}} + ^4\text{J}_{\text{PC}} = 5.1$ Hz, C-m), $\delta = 130.3$ (s, $\text{J}_{\text{PC}} < 1$ Hz, C-p), $\delta = 131.9$ (pt, $^1\text{J}_{\text{PC}} + ^2\text{J}_{\text{PC}} = 28$ Hz, C-i), $\delta = 134.3$ (pt, $^2\text{J}_{\text{PC}} + ^3\text{J}_{\text{PC}} = 26.3$ Hz, C-o), $\delta = 139.1$ (pt, $^1\text{J}_{\text{PC}} + ^2\text{J}_{\text{PC}} = 40.3$ Hz, C-Ring).

IR: $\nu = 1575 \text{ cm}^{-1}$ (C=C)

Bei der Umsetzung von 3 mmol 45y (dargestellt nach Versuch 67a) mit 168.2 mg (1.0 mmol) $\text{Et}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{NEt}_2$ blieben auch nach mehrtägigem Rühren bei Raumtemperatur laut ^{31}P -NMR-Spektrum ca. 30 % 45y unumgesetzt.

Versuch 104b Umsetzung von $(\text{PhP})_5$ und Bis(diethylamino)-acetylen zu 59

216 mg (0.4 mmol) $(\text{PhP})_5$ wurden in 2 ml THF gelöst und mit 168.3 mg (1.0 mmol) $\text{Et}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{NEt}_2$ versetzt. Die Mischung wurde 42 d bei Raumtemperatur gerührt und der Grad der Umsetzung ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt (Anteile in % am Gesamtphosphor).

t	10 min	1.5 d	5 d	20 d	32 d	42 d
<u>59</u>	3	10	19	25	63	73
$(\text{PhP})_5$	97	90	81	75	37	27

Wurde die gleiche Reaktion bei 58°C durchgeführt, so fand man folgende Produktverteilung in Abhängigkeit von der Zeit.

t	4 d	6 d	12 d
<u>59</u>	18	23	29
$(\text{PhP})_5$	82	77	71

Versuch 105a 1.2-Diphenyl-3.4-bis(diethylamino)-1.2-diphosphet-3-en-1.2-disulfid 60

In einem NMR-Röhrchen wurden 200 mg (0.52 mmol) 59 (dargestellt

nach Versuch 104a) in 1.5 ml CD_3CN mit 33.3 mg (1.04 mmol) Schwefel versetzt. Nach dem Umschütteln zeigte die gelbe Lösung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: $\delta = 54.3$ (s, 60, 28 %), AB, $\delta_A = 33.2$ (PhPS), $\delta_B = -4.1$ (PhP), $J_{AB} = 103.6$ Hz (61, 72 %). Nach dem Erhitzen im Ölbad (1 d/60 °C) war nur noch das Signal von 60 vorhanden. Aus der Lösung kristallisierte nach 1 d 60 in würfelförmigen Kristallen aus, Ausbeute: 95.6 mg (0.21 mmol, 41 %), 1. CH_3CN , Aceton, Schmp. 168 - 170 °C.

60 $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_2$ (448.4) Ber.: C 58.92, H 6.74, N 6.24
Gef.: C 58.79, H 7.08; N 6.23

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN): $\delta = 54.2$. ^1H -NMR (CD_3CN): $\delta = 1.01$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 12 H, Me), $\delta = 3.1$ (m, zur Analyse des Multipletts s. Abschnitt 10.3.7.6., $\Delta\nu = 18$ Hz, 8 H, NCH_2), $\delta = 7.3 - 8.1$ (m, 10 H, Phenyl); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_6 -Aceton): $\delta = 13.4$ (s, Me), $\delta = 44.1$ (X-Teil eines ABX-Systems, 3 Linien, zur Analyse s. Abschnitt 10.3.7.6., $^3J_{\text{PC}} = 2.3$ Hz, $^4J_{\text{PC}} = -0.005$ Hz, NCH_2), zur Analyse des Vinyl- und der Phenylkohlenstoffe s. Abschnitt 10.3.7.6. und Abb. 50: $\delta = 128.4$ (X-Teil eines ABX-Systems, 5 Linien, $^2J_{\text{PC}} = 13.3$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = -1.6$ Hz, C-o), $\delta = 132.5$ (s, $J_{\text{PC}} < 1$ Hz, C-p), $\delta = 133.0$ (X-Teil eines ABX-Systems, 3 Linien, $^3J_{\text{PC}} = 13.0$ Hz, $^4J_{\text{PC}} = 0.05$ Hz, C-m), $\delta = 130.2$ (dd, $^1J_{\text{PC}} = 91.4$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 28.5$ Hz, C-i), $\delta = 136.4$ (pt, Ring-C, $^1J_{\text{PC}} = 84.7$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = -84.3$ Hz).

Versuch 105b Umsetzung von 59 mit Schwefel im Molverhältnis 1:1

In einem NMR-Röhrchen wurden 184.5 mg (0.48 mmol) 59 (dargestellt nach Versuch 104a) in 1.5 ml CD_3CN mit 15.4 mg (0.48 mmol) Schwefel bei Raumtemperatur versetzt und kräftig umgeschüttelt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte: $\delta = 54.3$ (s, 60, 12 %), AB, $\delta_A = 33.2$ (PhPS), $\delta_B = -4.1$ (PhP), $J_{AB} = 103.6$ Hz (61, 45 %), $\delta = -34.7$ (s, 59, 43 %). Für 61 zeigen sich neben den Signalen für 59 (s. Versuch 104a) und 60 (s. Versuch 105a) folgende Signale im ^1H -NMR (CD_3CN): $\delta = 1.07$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 6 H, Me), $\delta =$

1.15 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0 \text{ Hz}$, 6 H, Me), $\delta = 2.9$ und 3.3 (m, zur Analyse des Multipletts s. Abschnitt 10.3.7.6., NCH_2), $\delta = 7.3$ und 7.6 (m, Phenyl). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN): $\delta = 14.9$ (überlagert durch 60, Me), $\delta = 46.3$ (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.7 \text{ Hz}$, NCH_2), $\delta = 48.8$ (d, $^2J_{\text{PC}} = 2.4 \text{ Hz}$, NCH_2), im Phenylbereich Überlagerung zahlreicher Linien.

Versuch 106 Umsetzung von 59 mit Schwefelkohlenstoff

In einem NMR-Röhrchen wurden 100 mg (0.26 mmol) 59 (dargestellt nach Versuch 104a) in 0.2 ml (3.3 mmol) CS_2 gelöst und auf 50°C erhitzt. Die Produktanteile (in %) wurden im ^{31}P -NMR-Spektrum aus den Integralen in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt.

t (d)	<u>59</u>	<u>60</u>	<u>61</u>
1	69	0	31
2	57	3	40
3	19	8	73
6	2	16	82
8	0	53	47

Versuch 107 Umsetzung von 59 mit Selen

In einem NMR-Röhrchen wurden 192.2 mg (0.5 mmol) 59 (dargestellt nach Versuch 104a) in 1.5 ml THF mit 39.3 mg (0.5 mmol) Selen bei Raumtemperatur versetzt und umgeschüttelt, wobei das Selenpulver vollständig abreagierte. Das $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der gelben Lösung zeigte: AB, $\delta_{\text{A}} = 20.8$ (PhPSe), $\delta_{\text{B}} = -8.7$ (PhP), $J_{\text{AB}} = 112.5 \text{ Hz}$ (63, 83 %), $\delta = 38.3$ (s, 62, 17 %).

Versuch 108 Umsetzung von 45y mit Nitrilen

2.0 mmol 45y (dargestellt nach Versuch 67a) wurden in 3 ml THF mit a) 0.2 ml (2.0 mmol) Benzonitril bzw. b) mit 0.1 ml (2.0 mmol) Acetonitril versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. In beiden Fällen wurde im ^{31}P -NMR-Spektrum nur 45y beobachtet.

Versuch 109 Umsetzung von 45y mit Phenylisonitril

In einem 25 ml Schlenkkolben wurden 5.0 mmol 45y (dargestellt nach Versuch 67a) in 6 ml THF unter Rühren mit 0.52 ml (5.0 mmol) PhNC (Abzug !) bei Raumtemperatur versetzt. Nach 10 min wurde ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen: ABCD, $\delta_{\text{A}} = 130.5$, $\delta_{\text{B}} = 71.7$, $\delta_{\text{C}} = 36.3$, $\delta_{\text{D}} = -8.5$, $J_{\text{AB}} = -275.9$ Hz, $J_{\text{AC}} = -79.3$ Hz, $J_{\text{AD}} = 6.0$ Hz, $J_{\text{BC}} = 1.0$ Hz, $J_{\text{BD}} = 14.5$ Hz, $J_{\text{CD}} = -311.0$ Hz (64¹, 14 %); ABCD, $\delta_{\text{A}} = 130.1$, $\delta_{\text{B}} = 71.8$, $\delta_{\text{C}} = 27.9$, $\delta_{\text{D}} = -5.2$, $J_{\text{AB}} = -272.9$ Hz, $J_{\text{AC}} = -75.0$ Hz, $J_{\text{AD}} = 3.0$ Hz, $J_{\text{BC}} = 1.0$ Hz, $J_{\text{BD}} = 17.0$ Hz, $J_{\text{CD}} = -312.4$ Hz (64², 16 %); $\delta = -5.4$ (m, (PhP)₅, 36 %), $\delta = 89.6$ (s), -14.6 (s), -20.6 (s) und -24.4 (s), ohne Zuordnung, zusammen 34 %.

Nach 1 d zeigte das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: $\delta = 79$ und $\delta = 76$ (jeweils s, zusammen 26 %), $\delta = 65.3$, 4.1 (s, breit, zusammen 51 %), $\delta = 30 - 15$ (breit, 23 %).

Versuch 110 Umsetzung von 45y mit 1.1.3.3-Tetramethylbutylisocyanid

In einem NMR-Röhrchen wurden 1 mmol 45y (dargestellt nach Versuch 67a) in 2 ml THF bei Raumtemperatur mit 0.17 ml (1.0 mmol) Me₃CH₂CMe₂-NC versetzt. Die Farbe der Lösung änderte sich dabei nicht. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte auch nach dem Erhitzen auf 60 °C keine Umsetzung an.

Versuch 111a 3.4-Dimethyl- Δ^4 -tetrahydro-1.2-diphosphorin 65

In einem 25 ml Schlenkkolben wurden 5.0 mmol 45y (dargestellt nach Versuch 67a) mit 0.28 ml (2.5 mmol) 2.3-Dimethylbutadien versetzt. Nach 14 d Rühren bei Raumtemperatur hatte sich laut ^{31}P -NMR-Spektrum das gesamte 45y umgesetzt. Man entfernte das Lösungsmittel im HV vollständig, nahm den Rückstand in CH₃CN auf und chromatographierte über Al₂O₃/CH₃CN (s. Allg. Abschnitt 15.1.). Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man 65 als farbloses Öl.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF, Reaktionslösung): $\delta = -24.3$ (s, 65, 96 %), $\delta = -34.6$ (s, 66, 4 %).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN): $\delta = -23.0$ (s, 65); ^1H -NMR (CD_3CN): $\delta = 1.6$ (s, 6 H, Me), $\delta = 2.6$ (m, 4 H, CH_2), $\delta = 7.2 - 7.6$ (m, 10 H, Phenyl); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN): $\delta = 21.0$ (s, Me), $\delta = 31.4$ (pt, $^1\text{J}_{\text{PC}} + ^2\text{J}_{\text{PC}} = 28.1$ Hz, CH_2), $\delta = 128.9$ (s, $\text{J}_{\text{PC}} < 1$ Hz, C-p), $\delta = 129.1$ (pt, $^3\text{J}_{\text{PC}} + ^4\text{J}_{\text{PC}} = 6.1$ Hz, C-m), $\delta = 133.9$ (pt, $^2\text{J}_{\text{PC}} + ^3\text{J}_{\text{PC}} = 28.7$ Hz, C-o). Die Signale für C-i und C=C sind zu intensitätsschwach.

Versuch 111b Umsetzung von $(\text{PhP})_5$ mit 2.3-Dimethylbutadien
und einer geringen Menge Ph_3SnLi

In einem 25 ml Schlenkkolben wurden 216 mg (0.4 mmol) $(\text{PhP})_5$ in 4 ml THF gelöst und mit 0.11 ml (1.0 mmol) 2.3-Dimethylbutadien versetzt. Anschließend gab man 0.17 ml (0.2 mmol) einer 1.14 M Lösung von Ph_3SnLi zu und ließ die Lösung bei Raumtemperatur rühren. Der Grad der Umsetzung wurde ^{31}P -NMR-spektroskopisch bestimmt (Anteil in % am Gesamtphosphor).

t (d)	1	2	6	7	12	16
<u>65</u>	3	8	40	53	80	96
$(\text{PhP})_5$	97	92	60	47	20	4

Versuch 112 Umsetzung von 45y mit Norbornadien

In einem 25 ml Schlenkkolben wurde eine Lösung von 5 mmol 45y (dargestellt nach Versuch 67a) in 6 ml THF mit 0.54 ml (5.0 mmol) Norbornadien versetzt. Auch nach mehrtägigem Rühren bei Raumtemperatur setzte sich laut ^{31}P -NMR-Spektrum 45y nicht um.

Versuch 113 Lithiumtriphenylsilylphenylphosphid 67y

540 mg (1.0 mmol) $(\text{PhP})_5$ wurden in 4 ml THF gelöst und tropfenweise mit 5.4 ml (5.0 mmol) einer 0.92 M Lösung von Ph_3SiLi versetzt, worauf sich die Mischung sofort tiefrot färbte.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR : $\delta = -152.5$ (s, $J_{\text{PSi}} = 61.4$ Hz, 4.8 % der Gesamtintensität des Signals, berechnet: 4.7 %, 67ay, 95 %), $\delta = -96.8$ (s, 67by); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): $\delta = -4.1$ (d, $J_{\text{PSi}} = 61.4$ Hz).

Nach vollständigem Abziehen des THF wurde der Rückstand in Pentan gerührt, abgefrittet und im HV getrocknet. Das hellgelbe Pulver löste sich nicht mehr in THF (Gef.: C 58.52, H 6.33, Ber. für 67y $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{PSiLi}$: C 76.99, H 5.38).

Versuch 114 ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung der Produktverteilung in einer Lösung von $(\text{PhP})_5$ und Ph_3SnLi in Abhängigkeit von der Temperatur

In einem NMR-Röhrchen wurden 108.0 mg (0.2 mmol) $(\text{PhP})_5$ in 1 ml THF mit 1.1 ml (1.0 mmol) einer 0.92 M Lösung von Ph_3SnLi versetzt und schrittweise abgekühlt. Dabei wurde jedesmal ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen und der Anteil der Produkte (in %) über das Integral bestimmt.

Temperatur in °C	$\delta^{31}\text{P} = -152.5$ <u>67ay</u>	$\delta^{31}\text{P} = -96.8$ <u>67by</u>
50	99	1
25	95	5
0	85	15
-20	71	29
-60	66	34
-70	65	35

Versuch 115 Natriumtriphenylsilylphenylphosphid 67x

540.0 mg (1.0 mmol) $(\text{PhP})_5$ wurden in 4 ml THF gelöst und tropfenweise mit 5.2 ml (5.0 mmol) einer 0.96 M Lösung von Ph_3SiNa versetzt. Die Lösung färbte sich sofort tiefrot.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -155.5$ (s, $J_{\text{PSi}} = 62.8$ Hz, ^{29}Si -Satelliten besitzen 4.7 %, berechnet 4,7 %, der Intensität des Hauptsignals, 67ax, 78 %), $\delta = -101.3$ (s, 67bx, 3%); $\delta = -25.3$ (breit, A-Teil vom AA'XX'-System von $(\text{PhP})_4\text{Na}_2$, 20 %); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -4.0$ (d, $J_{\text{PSi}} = 62.9$ Hz); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 153.2$ (d, $J_{\text{PC}} = 46.9$ Hz, C-i), $\delta = 135 - 126$ (überlagert, Phenyl).

Versuch 116 ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung der Produktverteilung in einer Lösung aus $(\text{PhP})_5$ und Ph_3SiNa in Abhängigkeit von der Temperatur

In einem NMR-Röhrchen wurden 108 mg (0.2 mmol) $(\text{PhP})_5$ in 1 ml THF mit 1.1 ml (1.0 mmol) einer 0.96 M Lösung von Ph_3SiNa versetzt. Dann wurde schrittweise abgekühlt und jeweils ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR -Spektrum aufgenommen. Der Anteil der Produkte (in %) wurde aus den Integralen bestimmt.

Temperatur in °C	$\delta^{31}\text{P} = -155$ <u>67ax</u>	$\delta^{31}\text{P} = -101$ <u>67bx</u>	$(\text{PhP})_4\text{Na}_2^{\text{a}}$	AB^{b}
25	78	2	20	0
0	76	3	21	0
-20	72	4	26	0
-40	60	4	32	4
-60	44	4	40	12

In einer auf $M = 0.83$ einkonzentrierten Lösung zeigt sich

25	37	2	48	13
-60	21	2	67	10

a: NMR-Daten in Tab. 19, $\delta_{\text{A}} = 25.3$, $\delta_{\text{X}} = -91$ (Schwerpunkte), $N = 330$ Hz

b: $\delta_{\text{A}} = -25.2$, $\delta_{\text{B}} = -73.2$, $J_{\text{AB}} = 203$ Hz

Versuch 117 ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung der Produktverteilung in einer Lösung aus $(\text{PhP})_5$ und Ph_3SiNa in Abhängigkeit von der Zugabemenge von [18]Krone-6

In einem NMR-Röhrchen wurden 108 mg (0.2 mmol) $(\text{PhP})_5$ in 1 ml THF mit 1.1 ml 81.0 mmol) einer 0.96 M Lösung von Ph_3SiNa versetzt. Dann wurden insgesamt 1.2 mmol [18]Krone-6 schrittweise zugegeben und jeweils ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen und der Produktanteil (in %) aus dem Integral bestimmt.

n mmol [18-6]	$\delta^{31}\text{P}$ (67ax) (%)	$\delta^{31}\text{P}$ (67bx) (%)	$\delta_A, \delta_B, J_{AB}$ (%)
0	-155.5 (97) ^a	-101.3 (3)	0
0.2	-150.3 (96)	- 97.6 (4)	0
0.4	-142.2 (77)	- 96.2 (16)	A: -84.0, AB: 373 B: -60.8 (7)
0.6	-136.7 (70) $J_{\text{PSi}} = 91.7$	- 95.9 (18)	A: -83.1, AB: 374 B: -58.6 (12)
0.8	-136.6 (68)	- 95.5 (16)	A: -83.0, AB: 374 B: -58.5 (16)
1.2	-126.6 (68)	-95.8 (7)	A: -83.0, AB: 371 B: -59.4 (25)

a) der Anteil von $(\text{PhP})_4\text{Na}_2$ wurde nicht berücksichtigt
J in Hz

Versuch 118 Umsetzung von 67y mit Schwefel

2.0 mmol 67y (dargestellt nach Versuch 113) in 4 ml THF wurden bei Raumtemperatur mit 128.0 mg (4.0 mmol) Schwefel versetzt.
 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 84.8$ (s, 48, 42 %), $\delta = 77.4$ (s, ohne Zuordnung, 43 %), $\delta = 105$ (s, ohne Zuordnung, 15 %).

Wurden 2.0 mmol 67y mit 192.0 mg (6.0 mmol) Schwefel versetzt, so zeigte das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: $\delta = 80.1$ (s, 48, 62 %), $\delta = 78.7$ (s, 38 %).

Wurden 2.0 mmol 67y mit 32.0 mg (1.0 mmol) Schwefel versetzt, so zeigte das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: $\delta = 84.1$ (s, 48, 12 %), $\delta = -5.0$ (m, $(\text{PhP})_5$, 63 %), $\delta = 76$ und 77 (s, ohne Zuordnung, zusammen 18 %), $\delta = -144.1$ (s, $\text{PhP}(\text{SiPh}_3)_2$, 7 %).

Versuch 119 Umsetzung von 67y mit Selen

2.0 mmol 67y (dargestellt nach Versuch 113) in 4 ml THF wurden bei Raumtemperatur mit 314.8 mg (4.0 mmol) Selen versetzt und 1 h gerührt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Lösung zeigte: $\delta = 54.3$ (s, 49, 29 %), $\delta = 76.2$ (s, ohne Zuordnung, 17 %), $\delta = -5.1$, -48 (m bzw. s, (PhP)_{5,4}, zusammen 52 %).

Wurden 2 mmol 67y mit 472.2 mg (6.0 mmol) Selen umgesetzt, so zeigte das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: $\delta = 52.8$ (s, 49, 39 %), $\delta = 77.5$ (s, 4 %), $\delta = -5.1$ (m, (PhP)₅, 10 %), $\delta = -30.3$ (s, $J_{\text{PSe}} = 498.9$ Hz, ^{77}Se -Satelliten besitzen 17 %, berechnet 15.2 %, der Gesamtintensität, 68, 26 %), AB, $\delta_{\text{A}} = 47.3$, $\delta_{\text{B}} = 35.8$, $J_{\text{AB}} = 47.7$ Hz (ohne Zuordnung, 16 %), $\delta = 58.8$ (s, 5 %).

Wurden 2 mmol 67y mit 78.7 mg (1.0 mmol) Selen umgesetzt, so zeigte das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: $\delta = 52.6$ (s, 49, 39 %), $\delta = 77.4$ (s, 11 %), $\delta = -48.1$ (s, (PhP)₄, 7 %), $\delta = -30.1$ (s, $J_{\text{PSe}} = 499$ Hz, 68, 42 %).

Versuch 120 Umsetzung von 67y mit Trifluoressigsäure

In einem NMR-Röhrchen wurden 1.0 mmol 67y (dargestellt nach Versuch 113) bei 0 °C mit 0.1 ml (1.0 mmol) CF₃COOH versetzt, wobei sich die Lösung sofort entfärbte. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -5.3$ (m, (PhP)₅, 52 %), $\delta = -129.8$ (s, $J_{\text{PSi}} = 26.7$ Hz, 69a, 40 %), $\delta = -125.4$ (s, PhPH₂, 8 %). Im $^{31}\text{P}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigte das Signal von PhPH-SiPh₃ 69a: $J_{\text{PH}} = 205.0$ Hz).

Versuch 121 Umsetzung von 67y mit Alkylhalogeniden

In einem NMR-Röhrchen wurden 1.0 mmol 67y (dargestellt nach Versuch 113) in 1.5 ml THF bei Raumtemperatur mit 1 mmol RX versetzt und umgeschüttelt, wobei sich die Lösung entfärbte. Von der Reaktionslösung wurde innerhalb der ersten Stunde und nach 1 d ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen (s. Übersicht).

Beim Versuch, 69c über $\text{SiO}_2/\text{n-Hexan}$ chromatografisch zu isolieren, wurde 69c quantitativ zu PhPHet ($\delta^{31\text{P}} = -44.4$, $J_{\text{PH}} = 211.3 \text{ Hz}$, 63 %) und zu PhPO(H)Et ($\delta^{31\text{P}} = 27.1$, $J_{\text{PH}} = 460.4 \text{ Hz}$, 37 %) hydrolysiert (Zugabe von überschüssigem Wasser zu einer Lösung, die 69c enthielt, führte innerhalb von 4 d zum gleichen Ergebnis).

Versuch 122a Umsetzung von 67y mit Trimethylchlorsilan

In einem NMR-Röhrchen wurden 1.0 mmol 67y (dargestellt nach Versuch 113) in 1 ml THF bei 5 °C mit 0.13 ml (1.0 mmol) Me_3SiCl versetzt. $^{31\text{P}}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -142.1$ (s, 69h, 96 %), $\delta = -103.8$ (s, 4 %).

Versuch 122b Umsetzung von 67y mit Triphenylchlorsilan

In einem NMR-Röhrchen wurden 1 mmol 67y (dargestellt nach Versuch 113) in 1 ml THF bei Raumtemperatur mit 295 mg (1 mmol) Ph_3SiCl versetzt. $^{31\text{P}}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -142.0$ (s, 69k, 36 %), $\delta = -103.0$ (s, 7 %), $\delta = -5.1$ (m, $(\text{PhP})_5$, 57 %).

Versuch 122c Umsetzung von 67y mit Triphenylchlorstannan

In einem NMR-Röhrchen wurden 1 mmol 67y (dargestellt nach Versuch 113) in 1.5 ml THF bei Raumtemperatur mit 385.4 mg Ph_3SnCl versetzt. $^{31\text{P}}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -147.2$ (s, 69l, 100 %).

Versuch 123 Umsetzung von 67y mit Säurechloriden

In einem NMR-Röhrchen wurden 1 mmol 67y (dargestellt nach Versuch 113) in 1 ml THF bei 5 °C mit 1 mmol Säurechlorid versetzt.

1 mmol RC(O)Cl (ml)	$^{31\text{P}}$ -NMR-Daten (Anteil in %, Zuordnung, 25 °C)
0.07 MeC(O)Cl	$\delta = 45.5$ (s, PhP(COMe)_2 <u>52a</u> , 20 %), $\delta = -5.1$ (m, $(\text{PhP})_5$, 66 %), $\delta = -27.0$ (s, 14 %)
0.11 PhC(O)Cl	$\delta = 28.0$ (s, PhP(COPh)_2 <u>52b</u> , 51 %), $\delta = -129.6$ (s, <u>69a</u> , 15 %), $\delta = -141.9$ (s, <u>69k</u> , 34 %)
0.12 $^t\text{BuC(O)Cl}$	$\delta = 25.0$ (s, $\text{PhP(CO}^t\text{Bu)}_2$ <u>52c</u> , 85 %), $\delta = -141.9$ (s, <u>69k</u> , 15 %)

Übersicht über die ^{31}P -NMR-Daten in der Reaktionslösung der Umsetzung von $\text{PhP-SiPh}_3\text{Li}$ 67y mit Alkylhalogeniden RX (THF, 25 °C, gemessen nach t):

1 mmol RX (ml)		$\delta^{31}\text{P}$ mit Anteil in % am Gesamtphosphor und Zuordnung
0.05	MeI	nach 30 min
		$\delta = -104.2$ (s, $J_{\text{PSi}} = 33.5$ Hz, <u>69b</u> , 81 %), $\delta = -5.4$ (m, $(\text{PhP})_5$, 16 %), $\delta = -44.5$ (s, 3 %)
0.07	EtBr	nach 30 h
		$\delta = -104.1$ (s, <u>69b</u> , 12 %), $\delta = 35.2, -38.6$ (Diastereomere, <u>51b</u> , 88 %)
0.09	PrCl	nach 30 min
		$\delta = -83.1$ (s, $J_{\text{PSi}} = 38.7$ Hz, <u>69c</u> , 91 %), $\delta = -21.1, -27.5$ (Diastereomere, <u>51c</u> , 9 %)
0.09	$^1\text{PrCl}$	nach 5 d
		$\delta = -83.0$ (s, <u>69b</u> , 37 %), $\delta = -21.1, -27.5$ (<u>51c</u> , 63 %)
0.09	PrCl	nach 1 h
		$\delta = -89.7$ (s, $J_{\text{PSi}} = 30.6$ Hz, <u>69d</u> , 89 %), $\delta = -26.4, -32.4$ (Diastereomere, <u>51d</u> , 11 %)
0.09	$^1\text{PrCl}$	$\delta = -89.7$ (s, <u>69d</u> , 59 %), $\delta = -26.4, -32.4$ (<u>51d</u> , 41 %)
0.09	$^1\text{PrCl}$	nach 10 min
		$\delta = -154.7$ (s, <u>67y</u> , 93 %), $\delta = -62.4$ (s, <u>69e</u> , 7 %),
0.1	BuCl	nach 3 d
		$\delta = -62.6$ (s, $J_{\text{PSi}} = 35.7$ Hz, <u>69e</u> , 35 %), $\delta = -26.0$ (s, 44 %), $\delta = -9.8, -15.7$ (Diastereomere, <u>51e</u> , 21 %)
0.1	BuCl	nach 1h
		$\delta = -89.6$ (s, $J_{\text{PSi}} = 33.0$ Hz, <u>69f</u> , 84 %), $\delta = -25.8, -32.1$ (Diastereomere, <u>51f</u> , 16 %)
0.12	Bz1Br	nach 1d
		$\delta = -89.7$ (s, <u>69f</u> , 4 %), $\delta = -25.8, -32.1$ (<u>51f</u> , 96 %)
0.12	Bz1Br	nach 10 min
		$\delta = -79.4$ (s, $J_{\text{PSi}} = 29.5$ Hz, <u>69g</u> , 100 %)
0.12	Bz1Br	nach 1 h
		$\delta = -79.1$ (s, <u>69g</u> , 51 %), $\delta = -19.1, -19.4$ (Diastereomere, <u>51g</u> , 39 %), $\delta = -12.5$ (s, 9 %)

Versuch 124 Umsetzung von 67x mit 1,1'-Dichloriden

In einem 25 ml Schlenkkolben wurden 4.0 mmol 67x (dargestellt nach Versuch 115) in 6 ml THF mit 1 mmol 1,1'-Dichlorid $RR'CCl_2$ versetzt und 1 d bei Raumtemperatur gerührt. Der Umsetzungsgrad wurde ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt und aus den Integralen bestimmt. Falls 67x nicht vollständig abreagiert hatte, wurde die Lösung 1 d auf 60 °C gehalten und erneut vermessen. (Die ^{31}P -NMR-Daten der Tetraphospholane 57 finden sich in Tab. 27, die von $(PhP)_4Na_2$ in Tab. 19).

Übersicht über die Produktanteile in Reaktionslösungen aus 67x und $RR'CCl_2$ (Molverhältnis 67x : $RR'CCl_2$ = 4:1, THF, 25 °C, nach 1 d, Anteile in %).

1 mmol $RR'CCl_2$ (ml)		^{31}P -NMR-Daten (Anteil in %, Zuordnung)
0.06	CH_2Cl_2	<u>57a</u> (91 %), δ = -10 bis - 40 (9 %)
0.08	$CHCl_3$	<u>57a</u> (80 %), δ = -5.5 (m, $(PhP)_5$, 20 %)
0.08	$MeHCCl_2$	<u>67y</u> (100 %); nach 1d/60 °C: <u>57b</u> (88 %), δ = 14.7 (s, breit, 12 %)
0.1	$MeCCl_3$	<u>67x</u> (60 %), $(PhP)_4Na_2$ (40 %)
0.1	Me_2CCl_2	<u>67x</u> (100 %); nach 1d/60 °C: <u>57d</u> (34 %), δ = -14.8 (s, 8 %), δ = -26.0 (s, 6 %)
0.13	$PhHCCl_2$	<u>67x</u> (100 %); nach 1d/60 °C: <u>57c</u> (45 %), δ = -5.5 (m, $(PhP)_5$, 50 %), δ = -103 (s, 5 %)
237.1 mg	Ph_2CCl_2	δ = -5.5 (m, $(PhP)_5$, 68 %), δ = -104 (s, 15 %) δ = -142.0 (s, 17 %)
0.09	CCl_4	δ = - 5.1 (m, $(PhP)_5$, 100 %)

Versuch 125 Umsetzung von 45y mit Carbonylverbindungen

In einem 25 ml Schlenkkolben wurden 4.7 mmol 45y (dargestellt nach Versuch 67a) mit 1.2 mmol der Carbonylverbindung, gelöst in 3 ml THF, bei Raumtemperatur versetzt. Der Umsetzungsgrad (in % Anteil am Gesamtphosphor) wurde über die Integrale im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum bestimmt, s. folgende Übersicht.

Übersicht über die Produktanteile in der Reaktionslösung aus 67y und $RR'C=O$ (Molverhältnis 67y : $RR'C=O$ = 4:1, THF, 25 °C, nach 1 d)

1.2 mmol $RR'C=O$	^{31}P -NMR-Daten (mit Zuordnung, Anteil in %)
0.14 ml (NMe ₂)C=O	es erfolgte keine Umsetzung von <u>67y</u>
155.0 mg ^t Bu(NMe ₂)C=O	es erfolgte keine Umsetzung von <u>67y</u>
0.09 ml H(NMe ₂)C=O	es erfolgte keine Umsetzung von <u>67y</u>
0.09 ml Me ₂ C=O	δ = -5.4 (m, (PhP) ₅ , 43 %), δ = -67, 71 (Diastereomere, <u>51a</u> , 6 %), δ = -125.1 (s, PhPH ₂ , 7 %), δ = -150.1 (s, <u>50a</u> , 14 %), δ = 9.0, 9.4 (s, 30 %)
0.12 ml PhHC=O	δ = -5.3 (m, (PhP) ₅ , 45 %), δ = 2.5 (s, 15 %), δ = 16.6 (s, br, 40 %)
218.6 mg Ph ₂ C=O	δ = -5.1 (m, (PhP) ₅ , 100 %)

Versuch 126 Umsetzung von 67y mit Carbonylverbindungen

Versuch 126a 1.2.3.4-Tetraphenyl-5,5'-dimethyl-1.2.3.4-tetraphospholan 57d

Es wurden 4.0 mmol 67y (dargestellt nach Versuch 113) in 5 ml THF mit 0.07 ml (1.0 mmol) Aceton bei Raumtemperatur versetzt und 2 d gerührt. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR: 57d (40 %), 67y (60 %). Durch Zugabe von insgesamt 0.14 ml (2.0 mmol) Aceton konnte die Reaktion so weit beschleunigt werden, daß 67y innerhalb von 1 d vollständig zu 57 d abreagierte. Das Produkt wurde in oben angegebener Weise (s. dazu Versuch 91) chromatographisch gereinigt. Die ^{31}P -, ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten stimmen mit dem aus Versuch 91 erhaltenen 57d überein.

Versuch 126 ba 1.2.3.4.5.5'-Hexaphenyl-1.2.3.4-tetraphospholan 57e

Zu einer Lösung von 10 mmol 67x (dargestellt nach Versuch 115) in 10 ml THF wurden 455.5 mg (2.5 mmol) Benzophenon, gelöst in 2 ml THF, gegeben und 2 d gerührt. Dann wurde das THF vollständig abgezogen und in oben angegebener Weise (vgl. dazu Versuch 91) isoliert und chromatographisch gereinigt. Man erhielt 57e als ein zähflüssiges, gelbes Öl, das sich auch bei längerem Trocknen im HV nicht verfestigte, l. THF, CS₂, CHCl₃, swl. CH₃CN.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: s. Tab. 27. ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten in Abschnitt 10.3.6.)

Versuch 126bb Umsetzung von 67y mit Benzophenon

1 mmol 67y (dargestellt nach Versuch 113) wurden in 2 ml THF mit 188.2 mg (1.0 mmol) Benzophenon umgesetzt. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 57e (26 %), δ = 231.8 (s, $\text{PhP}=\text{CPh}_2$, 22 %), δ = 3.7 (s, $[\text{PhP}=\text{CPh}_2]_2$, 52 %).

Versuch 126c und d Umsetzung von 67y mit Acetaldehyd bzw. Benzaldehyd

1 mmol 67y (dargestellt nach Versuch 113) wurden in 2 ml THF mit 0.06 ml (1.0 mmol) MeCHO bzw. mit 0.1 ml (1.0 mmol) PhCHO versetzt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte: δ = -5.4 (m, $(\text{PhP})_5$, ca 80 %), δ = -40 bis -60 (ohne Zuordnung, 20 %).

Versuch 126e Umsetzung von 67y mit N,N-Dimethylformamid

1 mmol 67y (dargestellt nach Versuch 113) wurden in 2 ml THF mit 0.08 ml (1.0 mmol) $\text{H}(\text{NMe}_2)\text{C}=\text{O}$ versetzt. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ = 69.6 (s, $\text{PhP}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{H}$ 53a, 73 %), δ = -5.5 (m, $(\text{PhP})_5$, 27 %).

Versuch 126f Umsetzung von 67y mit Tetramethylharnstoff

1 mmol 67y (dargestellt nach Versuch 113) wurden in 2 ml THF mit 0.12 ml (1.0 mmol) $(\text{NMe}_2)_2\text{C}=\text{O}$ versetzt. Auch nach 1 d/60 °C blieb 67y unumgesetzt.

Versuch 126g Umsetzung von 67y mit Säureamidchloriden

5 mmol 67y (dargestellt nach Versuch 113) wurden in 10 ml THF bei Raumtemperatur mit 5.0 mmol Amidchlorid, gelöst in 5 ml CH_3CN , versetzt und 1 d gerührt. Der Umsetzungsgrad wurde ^{31}P -NMR-spektroskopisch bestimmt, s. folgende Übersicht.

Übersicht über die Produktverteilung in der Reaktionslösung aus 67y und Amidchlorid (THF, 25 °C, Anteile in % Gesamtphosphor, nach 1 d)

5 mmol Amidchlorid	³¹ P-NMR-Daten (Anteile in %, Zuordnung)
635.1 mg H(NMe ₂)CCl ₂	δ = 65.0 (s, <u>53a</u> , 22 %), δ = -12.9 (s, <u>53b</u> , 9 %) δ = -5.4 (m, (PhP) ₅ , 41 %), δ = -143.1 (<u>69k</u> , 28 %)
203.0 mg Me(NMe ₂)COEtX X = BF ₄	δ = 84.9 (s, <u>54</u> , 12 %), δ = -4.9 (m, (PhP) ₅ , 72 %), δ = -38,1/-44.0 (s, zusammen 16 %)
855.0 mg (NMe ₂) ₂ CCl ₂	δ = 23.6 (s, <u>55</u> , 22 %), δ = -5.4 (m, (PhP) ₅ , 53 %) δ = -143.0 (<u>69k</u> , 25 %).
916.0 mg ^t Bu(NMe ₂)CCl ₂	δ = -75.1/-85.2 (s, zusammen 15 %), δ = -5.4 (m, (PhP) ₅ , 71 %), AB, δ _A = 16.9, δ _B = -106.5, J _{AB} = 307.1 Hz (7 %), AB, δ _A = 15.3, δ _B = -107.3, J _{AB} = 316.0 Hz (7 %)
754.0 mg (ClC) ₂ (CO) ₂	δ = -5.5 (m, (PhP) ₅ , 68 %), AB, δ _A = 16.9, δ _B = -106.5, J _{AB} = 307.6 Hz, AB, δ _A = 15.3, δ _B = -107.3 J _{AB} = 316.2 Hz (zusammen 14 %), δ = -79 bis -86 (18 %)

Versuch 127 Umsetzung von 67x mit Alkinen

5.0 mmol 67x (dargestellt nach Versuch 115) in 5 ml THF wurden mit 1.7 mmol Alkin versetzt und 1 d bei Raumtemperatur gerührt und der Umsetzungsgrad ³¹P-NMR-spektroskopisch bestimmt. Die ³¹P-NMR- Daten der Triphospholene 58 sind in Tab. 33 aufgelistet.

Übersicht über die Produktverteilung bei der Umsetzung von 67x und Alkin (im Molverhältnis 3:1, THF, 25 °C, Anteile in % Gesamtphosphor)

1.7 mmol Alkin	<u>67x</u>	<u>58</u>	weitere Signale: δ ³¹ P (%)
0.17 ml HC≡CPr	67	33 (<u>58a</u> ¹)	
0.2 ml HC≡CBu	65	35 (<u>58b</u> ¹)	
0.25 ml HC≡CHex	79	16 (<u>58c</u> ¹)	<u>58c</u> ² und <u>58c</u> ³ (zusammen 5)
0.19 ml HC≡CPh	80 ^a	0	-44 und -53 (20)
0.2 ml HC≡CSiMe ₃	52	35	-96 und -110 (13)
303 mg PhC≡CPh	79	21	
0.21 ml MeC≡CPh	67	11	-55.1 (22)

a: nach 1d/60 °C, bei Raumtemperatur kein Umsatz

Versuch 128 Umsetzungen von 67x mit Alkinen, die nicht zu Triphospholene führten

Zu 5.0 mmol 67x (dargestellt nach Versuch 115) in 6 ml THF wurden bei Raumtemperatur 1.7 mmol Alkin gegeben und 1 d gerührt. Der Umsetzungsgrad (in % Anteil am Gesamtphosphor) wurde aus den Integralen im ^{31}P -NMR-Spektrum bestimmt

1.7 mmol Alkin	(PhP) $_5$	(PhP) $_4\text{Na}_2$	weitere Signale ($\delta^{31}\text{P}$, %)
0.13 ml MeC $\equiv$ CMe	51	49	
0.25 ml PrC $\equiv$ CPr	42	58	
0.17 ml PhC $\equiv$ CCOOEt	70	30	
0.17 ml HC $\equiv$ CCOOEt	100		
0.21 ml MeOCC $\equiv$ CCOOMe	100		
0.38 ml Me $_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$			67x (100)

Versuch 129 Umsetzung von (PhP) $_5$ mit Natriumtri ^{t} butylsilan

In einem 25 ml Schlenkkolben wurden 540 mg (1.0 mmol) (PhP) $_5$ in 5 ml THF gelöst und bei Raumtemperatur mit 16.6 ml (5.0 mmol) einer 0.3 M Lösung von $^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ versetzt. Dabei färbte sich die Lösung intensiv orange. Isolierungsversuche führten stets zu öiligen Produkten.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ = -157.8 (s, $J_{\text{PSi}} = 82.1$ Hz, 70, 51 %); AB, $\delta_{\text{A}} = -71.5$, $\delta_{\text{B}} = -91.5$, $J_{\text{AB}} = 298.0$ Hz (70, 49 %). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ = 10.9 (d, $J_{\text{PSi}} = 79.4$ Hz, 70, 78 %), δ = 6.6 (s, 15 %), δ = 5.1 (s, 7 %). ^1H -NMR (THF): δ = 1.07 (96.1 Hz, s, Me, $^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$, 8 % der Methylgesamtintensität), δ = 1.17 (105.1 Hz, Me, $^t\text{Bu}_3\text{SiH}$, 19 %), δ = 1.23 (110.2 Hz, s, Me, 70, 58 %), δ = 1.40 (126.1 Hz, s, Me, $^t\text{Bu}_3\text{Si-Si}^t\text{Bu}_3$, 15 %), δ = 6.7 - 7.7 (m, Phenyl).

Bei Luftzutritt oder bei Verwendung von $^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ -Lösungen, die $^t\text{Bu}_3\text{SiH}$ enthielten, zeigte das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung das Signal von PhPH-Si $^t\text{Bu}_3$ 73a (bis zu 30 %).

Versuch 130 ^{31}P -NMR-spektroskopische Bestimmung des Produktanteils in Lösungen aus $(\text{PhP})_5$ und $^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ in Abhängigkeit von der $^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ -Menge

In einem 25 ml Schlenkkolben wurden 108.0 mg (1.0 mmol) $(\text{PhP})_5$ in 1 ml THF schrittweise mit einer steigenden Menge $^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ (als 0.3 M Lösung in THF) bis zu einem Verhältnis $^t\text{Bu}_3\text{SiNa}/\text{PhP}$ von 1.5 versetzt. Die Anteile (in %) wurden jeweils nach 1 h Reaktionszeit mit Hilfe der Integralauswertung im ^{31}P -NMR-Spektrum bestimmt.

$^t\text{Bu}_3\text{SiNa}/\text{PhP}$	$(\text{PhP})_5$	<u>70</u>	<u>71</u>
0.25	74	10	16
0.33	60	15	25
0.50	38	25	37
0.75	3	45	52
1.0	0	59	41
1.5	0	71	29

Versuch 131 Umsetzung von 70, 71 mit Schwefel

Eine nach Versuch 129 erhaltene Lösung, die (zusammen) 1.0 mmol 70 und 71 (im Verhältnis 51:49) enthielt, wurde mit 128.0 mg (4.0 mmol) Schwefel versetzt. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -5.1$ (m, $(\text{PhP})_5$, 61 %), $\delta = 79.7$ (s, 24 %), AB, $\delta_A = 59.4$, $\delta_B = 25.7$, $J_{AB} = 123.8$ Hz (8 %), $\delta = 35.7$ (s, 7 %).

Versuch 132 Umsetzung von 70, 71 mit Selen

Analog zu Versuch 131 wurde eine Lösung, die (zusammen) 1.0 mmol 70 und 71 (im Verhältnis 51:49) enthielt, mit 78.7 mg (1.0 mmol) Selen versetzt, das sich vollständig löste. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -22.2$ (s, $J_{\text{PSe}} = 527.9$ Hz, die ^{77}Se -Satelliten besitzen 14.8 %, berechnet 15.1 %, der Gesamtintensität des Signals, $J_{\text{PSi}} = 31.3$ Hz, 72, 58 %), AB, $\delta_A = 5.5$, $\delta_B = 49.5$, $J_{AB} = 337.3$ Hz (26 %), AB, $\delta_A = -53.2$, $\delta_B = 11.6$, $J_{AB} = 401.2$ Hz (8 %), $\delta = -157.1$ (s, 70, 14 %).

Wurde mit 314.8 mg (4.0 mmol) Selen umgesetzt, so zeigte das

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR -Spektrum: $\delta = -22.2$ (s, 72, 83 %), $\delta = -1.0$ (s, 4 %), $\delta = 39.8$ und 44.3 (s, zusammen 10 %), $\delta = 7.3$ (s, 3 %).

Wurde mit 157.4 mg (2.0 mmol) Selen umgesetzt, so zeigte das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: $\delta = -22.1$ (s, $J_{\text{PSe}} = 527.5$, 72, 100 %).

Versuch 133 Umsetzung von 70, 71 mit Methanol zu 73a, 74a

In einem NMR-Röhrchen wurde eine Lösung, die (zusammen) 1.0 mmol 70 und 71 (im Verhältnis 51:49) enthielt (dargestellt nach Versuch 129) mit 0.04 ml (1.0 mmol) MeOH versetzt, worauf sich die Lösung momentan entfärbte. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -129.1$ (s, $J_{\text{PSi}} = 46.6$ Hz, 73a, 65 %), $\delta = -125.1$ (s, PhPH_2 , 13 %), AB, $\delta_{\text{A}} = -55.5$ (PhHP), $\delta_{\text{B}} = -85.3$ ($\text{PhPSi}^t\text{Bu}_3$), $J_{\text{AB}} = 281.6$ Hz, 74a, 13 %), $\delta = -5.1$ (m, $(\text{PhP})_5$, 9 %). Im ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR zeigt das Signal bei $\delta = -129.1$ eine $J_{\text{PH}} = 216.7$ Hz und der A-Teil von 74a eine $J_{\text{PH}} = 198.1$ Hz.

Versuch 134 Umsetzung von 70, 71 mit Ethylbromid zu 73b, 74b

Eine nach Versuch 129 erhaltene Lösung, die (zusammen) 1.0 mmol 70 und 71 (im Verhältnis 51:49) enthielt, wurde mit 0.08 ml (1.0 mmol) EtBr versetzt. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -59.0$ (s, $J_{\text{PSi}} = 44.6$ Hz, 73b, 43 %), AB, $\delta_{\text{A}} = -29.6$ (PhEtP), $\delta_{\text{B}} = -73.6$ ($\text{PhPSi}^t\text{Bu}_3$), $J_{\text{AB}} = 296.2$ Hz (74b, 46 %), $\delta = -129.1$ (s, 73a, 11 %).

Versuch 135 Umsetzung von 70, 71 mit Methylenchlorid

Eine nach Versuch 129 erhaltene Lösung, die (zusammen) 1.0 mmol 70 und 71 enthielt (im Verhältnis 51:49), wurde mit 0.02 ml (0.25 mmol) CH_2Cl_2 versetzt, Dabei entfärbte sich die Lösung sofort unter Erwärmung und Bildung eines feinen Niederschlages (NaCl). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -65.9$ (s, 61 %), $\delta = -56.8$ (s, 35 %), $\delta = -128.1$ (73a, 4 %).

Versuch 136 Umsetzung von 70, 71 mit Diphenylacetylen

Analog zu Versuch 135 wurden (zusammen) 1.0 mmol 70 und 71 mit 117.6 mg (0.66 mmol) $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ versetzt. Auch nach mehreren Tagen Rückflußerhitzen der Mischung trat keine Umsetzung ein.

Versuch 137 Nucleophile Verdrängungsreaktionen

In einem 25 ml Schlenkkolben wurden 216 mg (0.4 mmol) $(\text{PhP})_5$ in 4 ml THF gelöst, mit 2.0 mmol des Nucleophils Nu^1 gerührt (^{31}P -NMR-Kontrolle zum vollständigen Umsatz) und dann mit 2.0 mmol des Nucleophils Nu^2 versetzt (zur Natur von Nu^1 und Nu^2 s. Tab. 46). Nach 2 d Rühren bei Raumtemperatur wurde der Anteil der jeweiligen Produkte über das Integral im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bestimmt (Ergebnis s. Tab.46, Abschnitt 13.)

Versuch 138 Umsetzung von P_4S_3 mit Phosphanen R_3P

220.0 mg (1.0 mmol) P_4S_3 wurden in 5 ml THF suspensiert und bei Raumtemperatur mit 6 mmol des Phosphans 1 d gerührt. Auch nach mehrtägigem Erhitzen fand keine Umsetzung statt, P_4S_3 lag zum großen Teil als Bodenkörper vor.

- a) 1.57 g Ph_3P
- b) 1.1 ml $(\text{EtO})_3\text{P}$
- c) 1.1 ml $(\text{NMe}_2)_3\text{P}$

Versuch 139aa Tetrabutylammoniumdicyanphosphid 75z

439.2 mg (2.0 mmol) P_4S_3 , suspensiert in 10 ml THF, wurden bei Raumtemperatur mit 3.22 g (12.0 mmol) Bu_4NCN versetzt. Es bildete sich sofort eine kirschrot gefärbte, nach dem vollständigen Abreagieren von P_4S_3 , klare Lösung. Nach 1 d hatte sich ein feinkristalliner Niederschlag abgesetzt, der abgetrennt, mit THF gewaschen und im HV getrocknet wurde, Ausbeute: 654 mg (97 mmol, 97 %, berechnet für $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{H}_2\text{P}_2\text{S}_4$), 1. CH_3CN , CHCl_3 , H_2O . Gef.: C 56.41, H 11.42, N 6.34; Ber. für $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{H}_2\text{P}_2\text{S}_4$: C 56.78, H 11.02, N 4.14. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 54.2$, keine Aufspaltung im ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR. ^1H -NMR(CDCl_3): $\delta = 0.71$ (m, br, 3 H, Me), $\delta = 1.29$ (m, br, 4 H, CH_2), $\delta = 3.16$ (m, br, 2 H, NCH_2). Die Reaktionslösung zeigte im ^{31}P -NMR nach 1 h: $\delta = -192.8$ (s, 75z, 90 %); $\delta = 54.0$ (s, 8 %), $\delta = -10$ und -15 (s, zusammen 2 %).

Versuch 139ab Umsetzung von P_4S_3 mit Tetrabutylammonium-
cyanid im Molverhältnis 1:2

220.0 mg (1.0 mmol) P_4S_3 , suspensiert in 5 ml THF, wurden mit 536.8 mg (2.0 mmol) Bu_4NCN versetzt. Aus der orangen Lösung fiel nach 1 d ein feinkristalliner Niederschlag aus, der mit dem unumgesetztem P_4S_3 abgetrennt wurde. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR: $\delta = -192.8$ (s, 75z, 35 %), $\delta = -112.0$ (breit, 40 %), $\delta = 141 - 134$, 29, 9, und -17 (s, zusammen 20 %).

Versuch 139b Umsetzung von P_4S_3 mit [18]Krone-6-Kaliumcyanid
im Molverhältnis 1:3

151.5 mg (0.69 mmol) P_4S_3 wurden in 6 ml THF suspensiert und mit 135.7 mg (2.1 mmol) KCN gerührt. Auch nach mehreren Tagen Rühren bei Raumtemperatur lagen laut ^{31}P -NMR-Spektrum die Ausgangsverbindungen vor. Erst auf Zusatz von 555.1 mg (2.1 mmol) [18]Krone-6 setzte die Reaktion unter beginnender Rosafärbung der Lösung ein. Nach 3 d Rühren bei Raumtemperatur zeigte das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: $\delta = -189.7$ (s, 75x, 14 %), $\delta = 115.8$ (br, 48 %), $\delta = -105.1$ (br, 38 %).

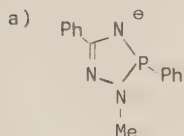
Versuch 140 Umsetzung von P_4S_3 mit Natriumdiphenylphosphino-
anilid

220.0 mg (1.0 mmol) P_4S_3 wurden in 5 ml Benzol suspensiert und mit 14.3 ml (6.0 mmol) einer 0.42 M Lösung von $Ph_2PNPhNa$ unter Rühren versetzt. Nach 1 d Rückflußkochen lag P_4S_3 größtenteils ungelöst vor. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR: $\delta = 68.0$ (s, $(Ph_2P)_2NH$ [480]), $\delta = 26.1$ (s, Ph_2PNHPh , 41 %), $\delta = 33$, 32, 12 (s, zusammen 27 %).

Versuch 141 Umsetzung von P_4S_3 mit 2-Methyl-3.5-diphenyl-
2H-3.4-dihydro-1.2.4.3-triazaphospholylmagnesi-
umbromid^{a)}

125.1 mg (0.57 mmol) P_4S_3 wurden in 5 ml THF mit 1.01 g (3.1 mmol) Triazaphospholylmagnesiumbromid bei Raumtemperatur versetzt. Nach 1 d Rühren lagen die Ausgangsverbindungen unverändert vor ($\delta^{31}P = 74,3$ (q) und -121 (d), P_4S_3 ; $\delta = 93.4$ (Triazaphospholyli-anion; $\delta = 76$ (protoniertes Triazaphospholyli-anion)). Dann wurde

die Suspension 1 d zum Rückfluß erhitzt, wobei das gesamte P_4S_3 unter Dunkelfärbung der Lösung abreagierte. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR: A_2B , $\delta_A = 91.8$, $\delta_B = -154.4$, $J_{AB} = 449.2$ Hz (76, 24 %), $\delta = 76.3$ (s, protoniertes Triazaphosphopholyanion, 22 %), P_4S_3 (54 %).



Versuch 142 Umsetzung von P_4S_3 mit Lithiumdiphenylphosphid

220.0 mg (1.0 mmol) P_4S_3 wurden in 5 ml THF mit 12.8 ml (6.0 mmol) einer 0.47 M Lösung von Ph_2PLi versetzt. Das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zeigte folgende Signale: A_2B , $\delta_A = 12.3$ (Ph_2P), $\delta_B = -102.6$ (P), $J_{AB} = 331.5$ Hz (77, 13 %), $\delta = -15.4$ (s, Ph_2P-PPh_2 , 84 %), $\delta = 89.1$ (s, 3 %).

Versuch 143 Umsetzung von P_4S_3 mit Nucleophilen des Typs R_2POM

In einem 25 ml Schlenkkolben wurden 220.0 mg (1.0 mmol) P_4S_3 in 5 ml THF suspendiert und bei Raumtemperatur tropfenweise mit 6.0 mmol der Nucleophillösung in THF versetzt. Die Farbe der Lösung vertiefte sich mit fortschreitender Zugabe und das Phosphor-trisulfid reagierte langsam ab. Aus der zunächst klaren roten Lösung schied sich nach 2 d ein dicker Niederschlag ab (1. CS_2 , Benzol, im ^{31}P -NMR kein Signal). Aus der abgetrennten Lösung konnten nur ölige Produkte isoliert werden.

Versuch 143aa Natriumbis(diphenylphosphoryl)phosphid 78x

Nach Zugabe von 12 ml (6.0 mmol) einer 0.5 M Lösung von Ph_2PONa zeigte das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: A_2B , $\delta_A = 55.6$ (Ph_2PO), $\delta_B = -116.3$ (P), $J_{AB} = 398.2$ Hz (78x, 87 %), $\delta = 56.1$ (s, 13 %).

Versuch 143ab Umsetzung von P_4S_3 mit Natriumdiphenylphosphinit in verschiedenen Molverhältnissen

110.0 mg (0.5 mmol) P_4S_3 wurden in 3 ml THF mit n mmol einer 0.5 M-Lösung von Ph_2PONa in THF versetzt. Das Umsetzungsverhältnis wurde aus den Integralen im ^{31}P -NMR-Spektrum bestimmt.

n mmol Ph_2PONa	^{31}P -NMR-Daten (Anteile in %, Zuordnung)
0.125	<u>78x</u> (4 %), δ = 56.1 (1 %), P_4S_3 (95 %)
0.5	<u>78x</u> (12 %), δ = 56.2 (4 %), P_4S_3 (84 %)
3.0	<u>78x</u> (87 %), δ = 56 (13 %)
4.0	<u>78x</u> (70 %), δ = 56 (14 %), δ = 90 (Ph_2PONa , 16 %)

Versuch 143ac Umsetzung von P_4S_3 mit Lithiumdiphenylphosphinit im Molverhältnis 1:6 und 1:8

220.0 mg (1.0 mmol) P_4S_3 in 5 ml THF suspensiert, wurden mit 13.0 ml (6.0 mmol) einer 0.46 M Lösung von Ph_2POLi unter Rühren versetzt. Die Lösung färbte sich kräftig rotorange, es blieb wenig ungelöstes P_4S_3 als Bodensatz zurück. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR: A_2B , δ_A = 58.8 (Ph_2PO), δ_B = -126.8 (P), J_{PP} = 402.0 Hz (78y, 50 %), δ = 90.1 (s, Ph_2POLi , 40 %), δ = 57.1 (s, 10 %).

Nach Zugabe von weiteren 4.4 ml (auf insgesamt 8.0 mmol) Ph_2POLi zeigte sich im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum, daß der Anteil von 78y auf 71 % angestiegen war.

Wurden zu der Reaktionslösung aus 1.0 mmol P_4S_3 und 6.0 mmol Ph_2POLi 0.9 ml (6.0 mmol) TMEDA gegeben, so zeigte sich im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: A_2B , δ_A = 58.2 (Ph_2PO), δ_B = -124.8 (P), J_{AB} = 400.3 Hz (78y, 72 %), δ = 87.1 (s, br. Ph_2POLi , 20 %), δ = 57.5 (s, 8 %).

Versuch 143b Natriumbis(diethoxyphosphoryl)phosphid 79

Nach Zugabe von 3.75 ml (6.0 mmol) einer 1.6 M Lösung von $(EtO)_2PONa$ zeigte das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: A_2B , δ_A = 69.2 ($PO(EtO)_2$), δ_B = -189.3 (P), J_{AB} = 411.7 Hz (79, 99 %), δ = 59.2 (s, 1 %).

Versuch 143c Umsetzung von P_4S_3 mit Lithiumbis(dimethylamino)phosphit

Nach Zugabe von 8.1 ml (6.0 mmol) einer 0.74 M Lösung von $(NMe_2)_2POLi$ zeigte das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: A_2B , $\delta_A = 75.4$ ($PO(NMe_2)_2$), $\delta_B = -198.3$ (P), $J_{AB} = 411.4$ Hz, 80, 50 %) $\delta = 59.1$ (s, 12 %), $\delta = 136.8$ (s, br, $(NMe_2)_2POLi$, 38 %).

Versuch 144 Umsetzung von P_4S_3 mit Natriumdiphenylthiophosphinit

35.1 mg (0.16 mmol) P_4S_3 in 5 ml THF wurden mit 1.7 ml (1.0 mmol) einer 0.6 M Lösung von Ph_2PSNa in THF versetzt. Die anfangs gelbe Lösung färbte sich zunehmend kräftig rotorange, daneben bildete sich ein voluminöser Niederschlag. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR nach 1 d: $\delta = 61.3$ (s, Ph_2PS_2Na , 27 %), $\delta = 56.1$ (s, $Ph_2P(S)ONa$, 23 %), AB, $\delta_A = -14.5$, $\delta_B = 43.9$, $J_{AB} = 247.5$ Hz ($Ph_2P(S)-PPh_2(S)$, 21 %), $\delta = 20.8$ (Ph_2PSNa , 6 %), AB, $\delta_A = -74.0$, $\delta_B = 46.7$, $J_{AB} = 411$ Hz (6 %), $\delta = -15.0$ (s, Ph_2PPPPh_2 , 5 %), $\delta = -40.8$ (s, Ph_2PH , 12 %).

Versuch 145a Umsetzung von P_4S_3 mit Natriumtriphenylsilan im Molverhältnis 1:6

220.0 mg (1.0 mmol) P_4S_3 wurden in 5 ml THF suspensiert und mit 6.25 ml (6.0 mmol) einer 0.96 M Lösung von Ph_3SiNa unter Rühren bei Raumtemperatur versetzt. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR: $\delta = -320.6$ (s, $J_{PSi} = 61.6$ Hz, ^{29}Si -Satelliten besitzen 9.6 %, berechnet 9.4 %, der Intensität des Hauptsignals, 81x, 77 %), AB, $\delta_A = -212.5$ (PSi), $\delta_B = -165.6$ (P), $J_{AB} = 197.7$ Hz (82x, 23 %). $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR: $\delta = -0.5$ (d, $J_{PSi} = 64.8$ Hz, 81x), $\delta = -3.1$ (d, $J_{PSi} = 53.0$ Hz, 82x, 37 %, $\delta = -25.4$ (s, 13 %).

Versuch 145b Umsetzung von P_4S_3 mit Lithiumtriphenylsilan in verschiedenen Molverhältnissen

220.0 mg (1.0 mmol) P_4S_3 in 5 ml THF wurden mit x ml (n mmol) einer 0.92 M Lösung von Ph_3SiLi in THF versetzt:

x ml	n mmol Ph_3SiLi	Anteil (in %) von	
		<u>81y</u>	<u>82y</u>
3.3	3.0	100	0
5.4	5.0	69	31
6.5	6.0	51	49

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beim Molverhältnis $\text{P}_4\text{S}_3 : \text{Ph}_3\text{SiLi} = 1.6$ zeigte: $\delta = -320.0$ (s, 81y, 51 %), AB, $\delta_{\text{A}} = -237.4$ (PSi), $\delta_{\text{B}} = -164.7$ (P), $J_{\text{AB}} = 174.8$ Hz (82y, 49 %).

Versuch 146 Lithiumbis(triphenylstannyl)phosphid 83

220.0 mg (1.0 mmol) P_4S_3 wurden in 6 ml THF suspensiert und bei Raumtemperatur mit 5.3 ml (6.0 mmol) einer 1.14 M Lösung von Ph_3SnLi versetzt, worauf sich die Lösung rostbraun färbte. Durch Einengen und Stehen bei 5 °C schied sich am Kolbenboden nur eine ölige Phase ab, die sich nicht verfestigte. Auf Zugabe von 0.48 ml (3.0 mmol) [12]Krone-4 fiel sofort ein Niederschlag aus, der nach dem Abtrennen und Trocknen sich als in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich erwies (Gef.: C 39.13, H, 6.59).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(THF): $\delta = -366.2$ ($J_{\text{P}^{117}\text{Sn}} = 1458.3$ Hz, $J_{\text{P}^{119}\text{Sn}} = 1525.5$ Hz, die Intensitäten der Sn-Satelliten betrugen 15.2 %, der Gesamtintensität (zur Berechnung s. Abschnitt 14.3. und Tab. 50), 83, 81 %), $\delta = -123.1$ (br, 16 %), $\delta = 62.1$ (br, 9 %).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): $\delta = -4.1$ (d, $J_{\text{PSn}} = 1543.4$ Hz, $^2J_{^{117}\text{Sn}^{119}\text{Sn}} = 603.0$ Hz, 83, 24 %), $\delta = -32.7$ (s, Ph_3SnSLi , 76 %).

Versuch 147 Umsetzung von 83 mit Trifluoressigsäure

In einem NMR-Röhrchen wurden 0.6 mmol 83 (dargestellt nach Versuch 146) bei 0 °C mit 0.06 ml (0.6 mmol) CF_3COOH versetzt, die Lösung entfärbte sich sofort. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -243.6$ (s, PH_3 , 27 %), $\delta = -289.8$ (s, $J_{\text{P}^{117}\text{Sn}} = 510.0$ Hz, $J_{\text{P}^{119}\text{Sn}} = 525.5$ Hz, die Intensität der Sn-Satelliten betragen 7.1 % bzw. 8,2 %

(berechnet 7,6 % bzw. 8.6 %) der Intensität des Hauptsignals, Ph_3SnPH_2 , 85, 17.5 %), $\delta = -316.5$ (s, $J_{\text{P}^{117}\text{Sn}} = 691.0$ Hz, $J_{\text{P}^{119}\text{Sn}} = 739.5$ Hz, die Intensitäten betragen 15.5 % bzw. 17.1 % (berechnet 12.8 % bzw. 14.4 %) des Hauptsignals, $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{PH}$, 84a, 25 %), $\delta = -326.5$ (s, $J_{\text{P}^{117}\text{Sn}} = 816.0$ Hz, $J_{\text{P}^{119}\text{Sn}} = 867.0$ Hz, die Intensitäten betragen 16.4 % bzw. 17.6 % (s, $(\text{Ph}_3\text{Sn})_3\text{P}$, 24 %), $\delta = -312.1$ (s, 6.5 %).

$^{31}\text{P}^1\text{H}$ -gekoppeltes-NMR-Spektrum: $\delta = -243.1$ (q, $J_{\text{PH}} = 187.5$ Hz, PH_3), $\delta = -290.0$ (t, $J_{\text{PH}} = 173.8$ Hz, 85), $\delta = -316.5$ (d, $J_{\text{PH}} = 162.7$ Hz, 84a), $\delta = -326.5$ (s, $(\text{Ph}_3\text{Sn})_3\text{P}$), $\delta = -312.1$ (s).

Nach Zusatz von weiteren 1.2 ml CF_3COOH zeigte sich im ^{31}P -NMR-Spektrum nur noch das Signal von PH_3 .

Versuch 148 Umsetzung von 83 mit Alkylhalogeniden

In einem NMR-Röhrchen wurden zu einer Lösung von 0.6 mmol 83 (dargestellt nach Versuch 146) in 2 ml THF 0.6 mmol Alkylhalogenid bei 5 °C zugesetzt. Nach 10 min wurde das THF vollständig abgezogen und der ölige Rückstand mit 5 ml Benzol aufgenommen. Nach der Abtrennung vom Ungelösten (Lithiumhalogenid) wurde die Lösung erneut eingeeengt. Es schied sich jedoch nur eine ölige Phase ab, die sich nicht verfestigte.

0.6 mmol RX	^{31}P (Anteil in %, THF)	$J_{\text{P}^{117}\text{Sn}}$	$J_{\text{P}^{119}\text{Sn}}$
0.03 ml MeI	$\delta = -216.5$ (s, <u>84b</u> , 100 %)	801.5	838.6
0.04 ml EtBr	$\delta = -185.0$ (s, <u>84c</u> , 100 %)	802.4	840.0
0.07 ml BzI Br	$\delta = -175.8$ (s, <u>84d</u> , 100 %)	825.7	864.4

J_{PSn} in Hz, die Zinnsatelliten besitzen 14.4 % bzw. 15.8 % (berechnet 12.8 % bzw. 14.4 %) der Gesamtintensität des Hauptsignals

Versuch 149 Umsetzung von 83 mit Triphenylchlorstannan

0.6 mmol 83 (dargestellt nach Versuch 146) wurden in 2 ml THF mit 44 mg (0.6 mmol) Ph_3SnCl versetzt. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -326.8$ (s, 84e, $J_{\text{P}^{117}\text{Sn}} = 838.7$ Hz, $J_{\text{P}^{119}\text{Sn}} = 876.6$ Hz, 100 %).

16. Z U S A M M E N F A S S U N G

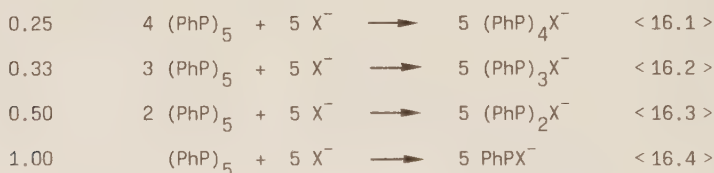
16. Zusammenfassung

16.1. Bildungsgleichgewichte von $(\text{PhP})_n\text{X}^-$

16.1.1.

Pentaphenylcyclopentaphosphan $(\text{PhP})_5$ wird von anionischen Nucleophilen X^- zu Phenylphosphiden $(\text{PhP})_n\text{X}^-$ abgebaut. Beobachtbar entstehen Tri-, Di- und Monophosphide ($n = 3, 2, 1$). Phosphide mit Kettenlängen $n > 3$ können in der Regel nicht beobachtet werden (Ausnahme siehe 16.1.2.).

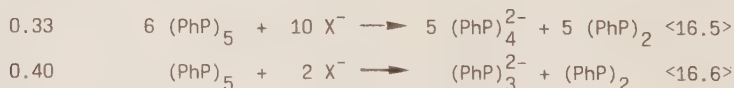
X^-/PhP



16.1.2.

Mit Lithiumorganylen RLi (PhLi , BuLi , MeLi) wird die Abbaureaktion allerdings nur beim X^-/PhP -Verhältnis > 0.5 gefunden. Bei einem kleineren Reaktantenverhältnis tritt an ihre Stelle eine Disproportionierung nach <16.5> und <16.6> .

X^-/PhP

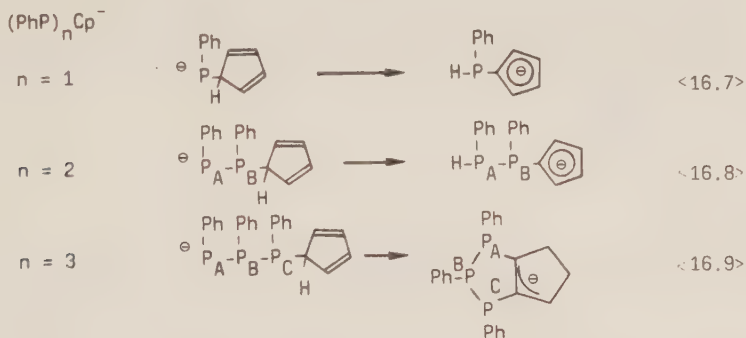


Bei X^-/PhP -Verhältnissen < 0.33 bleibt ein Teil des $(\text{PhP})_5$ unumgesetzt. Die Disproportionierungen <16.5> und <16.6> können als Zersetzungsreaktion der nach <16.1> und <16.2> zunächst entstehenden Oligophosphide gedeutet werden. Bei tiefen Temperatu-

ren kann die Disproportionierung hintangehalten werden. Sie bleibt bei der Umsetzung mit MeI bei -70°C zunächst aus; der Abbau führt in der Hauptsache nach <16.2> zu $(\text{PhP})_3\text{Me}^-$ und im untergeordneten Maße nach <16.1> zu $(\text{PhP})_4\text{Me}^-$.

16.1.3.

CpLi reagiert nicht. CpNa gibt erst mit Unterstützung durch [18]Krone-6 eine vergleichbare Reaktion. Mit steigendem Cp^-/PhP -Verhältnis werden die Gleichgewichte <16.2>, <16.3> und <16.4> durchlaufen. Die Produkte liegen allerdings nicht als Cyclopentadienylphosphide vor, sondern gehen unter $\text{C} \rightarrow \text{P}$ -Protonenverschiebung in die isomeren Phosphinocyclopentadienide über.

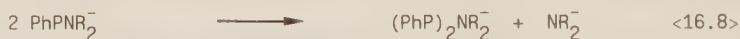


Der Protonenshift scheint wesentlich für das Eintreten des Abbaus zu sein, denn die als stärkeres Nucleophil eingestufte Pentamethylverbindung reagiert mit $(\text{PhP})_5$ nicht.

Das Gleichgewicht <16.7> ist das erste der Art, das auf der Carbanion- und nicht auf der Phosphidseite liegt.

16.1.4.

Mit Alkalidialkylamiden R_2NM (Me_2NNa [18-6]; R_2NLi , $R_2N = Et_2N$, TMP, $^1Pr_2N$, Morph) werden in Abhängigkeit vom R_2N^-/PhP -Verhältnis Abbauprodukte $(PhP)_nNR_2^-$ mit $n = 3$ und 2 erhalten. Bemerkenswerterweise wird ein Monophosphid $PhPX^-$ auch mit mehrfachem Amidüberschuß nicht gebildet. Das Gleichgewicht <16.8> (aus <16.3> minus zweimal <16.4>) liegt auf der rechten Seite.



Dieses Ergebnis kann als Basenpräferenz des Phosphinidens gedeutet werden. Ein $PhPNR_2^-$ -Ion verdrängt nucleophil an einem zweiten ein Amidion und bildet als weicherer Donor mit dem weichen PhP den stabileren Donor-Akzeptorkomplex.

Mit Kaliumalkoholaten ROK ($MeOK$, ^tBuOK) bilden sich beim $(PhP)_5^-$ Abbau Phosphide $(PhP)_2OR^-$. Ein Monophosphid $PhPOR^-$ bleibt auch hier unerreichbar.

16.1.5.

Mit äquimolaren Mengen Cyanid CNM ($M = K$ [18-6], $(Ph_3P)_2N$, Bu_4N), $CN^-/PhP = 1$, wird das Cyclophosphan vollständig zum $PhPCN^-$ abgebaut. Dies wird so auch präparativ zugänglich. Zwischenstufen des Kettenabbaus werden nicht beobachtet.



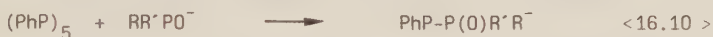
Bei einem CN^-/PhP -Verhältnis < 1 bleibt ein Teil des Cyclophosphans unumgesetzt.

Mit Natriumphenylacetylid $PhC\equiv CNa$ wird $(PhP)_5$ zu $PhP-C\equiv CPh^-$ umgesetzt; mit Alkaliacetylid $HC\equiv CM$ ($M = Na, Li$) bildet sich in

der Anfangsphase der Umsetzung des Triphospholens $(\text{PhP})_3\text{C}_2\text{H}_2$ (längere Reaktionszeiten führen allerdings zu komplizierten Produktgemischen).

16.1.6.

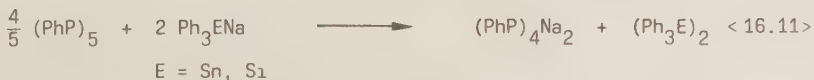
Wie das Cyanid reagieren Lithium- und Natriumphosphinit-, phosphonat- und phosphit $\text{RR}'\text{POM}$ ($\text{R} = \text{R}' = \text{Ph}$, NMe_2 , EtO ; $\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}' = {}^i\text{OBu}$; $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$); unter vollständigem Abbau des Cyclophosphans entstehen Phosphorylphosphide.



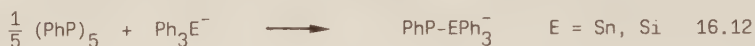
Man findet eine deutliche Abstufung der Basizität gegenüber PhP in Abhängigkeit von den Resten R und R' . Mit Ph_2PO^- , $\text{Me}({}^i\text{OBu})\text{PO}^-$ und $(\text{NMe}_2)_2\text{PO}^-$ reicht bei $\text{X}^-/\text{PhP} = 1$ die Verwendung der Natriumsalze zum vollständigen Abbau von $(\text{PhP})_5$; mit $(\text{EtO})_2\text{PO}^-$ gelingt dies erst mit Hilfe von [18]Krone-6, während mit $(\text{PhO})_2\text{PO}^-$ die Reaktion auch bei Kronenetherzusatz ganz ausbleibt. Diese Abstufung wiederholt sich bei den schwächer basischen Lithiumsalzen. PhP-P(O)(EtO)_2^- lagert durch 1.3-Verschiebung einer Ethylgruppe in $\text{PhEtP-P(O)(EtO)}_2^-$ um.

16.1.7.

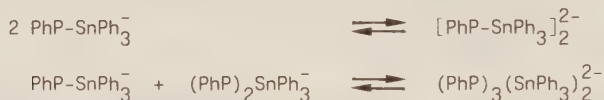
Mit Ph_3SnM und Ph_3SiM ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$) werden Nucleophile verwendet, die elektropositiver als der Phosphor sind. Damit gewinnt der $(\text{PhP})_5$ -Abbau einen gewissen Reduktionscharakter. Bei der Umsetzung mit Ph_3SnNa und Ph_3SiNa mündet sie sogar in eine ausgesprochene Reduktion.



Ansonsten schließen sich Ph_3Sn^- und Ph_3Si^- Nucleophilen des Typs CN^- an, d.h. $(\text{PhP})_5$ wird nur zum Monophosphid abgebaut.



Nur bei $\text{Ph}_3\text{Sn}^-/\text{PhP}$ -Verhältnissen < 1 wird auch $(\text{PhP})_2\text{SnPh}_3^-$ beobachtet. Mono- und Diphosphid stehen im Gleichgewicht mit ihren Assoziaten.

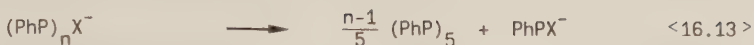


Mit $\text{}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ liegt das Abbaugleichgewicht weniger stark auf Seiten des Monophosphids. Hier entstehen bei einem X^-/PhP -Verhältnis $= 1$ $\text{PhP-Si}^t\text{Bu}_3^-$ und $(\text{PhP})_2\text{Si}^t\text{Bu}_3^-$ in annähernd gleicher Menge. Erst mit einem Überschuß an $\text{}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ wird das Monophosphid zum Hauptprodukt.

16.1.8.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Abbaureaktionen mit harten Nucleophilen X^- ($\text{X} = \text{NR}_2$, OR) zu Oligophosphiden $(\text{PhP})_n\text{X}^-$ mit $n = 2, 3$ führen. Bei einem X^-/PhP -Verhältnis von 1, also bei äquimolarer Zugabe des Nucleophils, wird $(\text{PhP})_5$ vollständig abgebaut. Da auf der Produktseite aber ein Gemisch verschiedener Abbaustufen vorliegt, bleibt ein Teil des Nucleophils unverbraucht. Ein Gegenstück dazu bilden die Umsetzungen von $(\text{PhP})_5$ mit weichen Nucleophilen wie CN^- oder R_2PO^- . Bei diesen liegt das Gleichgewicht <16.13> rechts, länger-kettige Oligophosphide

(n > 1) entstehen nicht.

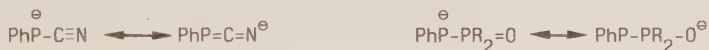


Äquimolarer Zusatz von X^- baut $(\text{PhP})_5$ wieder vollständig ab, das X^- wird aber zur Gänze verbraucht.

Eine Mittelstellung nehmen die unter Abschnitt 16.1.2. erwähnten Carbanionen und (wie von ISSLEIB gezeigt) Phosphide ein. In Abhängigkeit vom X^-/PhP -Verhältnis sind sowohl höhermolekulare Abbauprodukte wie auch das Monophosphid erreichbar.

16.1.9.

Die unter 16.1.5. und 16.1.6. besprochenen Nucleophile CN^- und R_2PO^- haben die Möglichkeit, die beim Abbau auf den Phosphor aufgebrauchte Ladung z.T. wieder zu übernehmen:



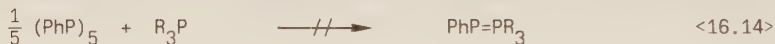
Die J_{pp} -Kopplungskonstanten ($J > 400 \text{ Hz}$) der Phosphorylphosphide spiegeln einen Doppelbindungsanteil wider. Wie die Röntgenstrukturanalyse von $\text{PhP-P}(\text{O})\text{Ph}_2^-$ zeigt, liegt im Kristallgitter weitgehend die "Enolform" vor; die Bindungslängen der P-P- und P-O-Bindungen liegen jeweils zwischen denen einer Einfach- und einer Doppelbindung. Die Ionen $\text{PhP-P}(\text{O})\text{R}_2^-$ können demnach auch als "Phosphinidenphosphate" angesprochen werden.

Für das PhPCN^- zeigen STO-3G-Rechnungen eine gewisse Übernahme der Phosphidladung auf den Cyanidrest. Eine Kristallstrukturuntersuchung des $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+ \text{PhPCN}^-$ zeigt jedoch einen eher größeren P-CN- und einen kleineren C-N-Abstand als für ein Phos-

phid erwartet; darüberhinaus ist der P-Phenyl-Abstand erheblich kürzer als in Phenylphosphanen. Diese Befunde legen nahe, das PhPCN^- als "Cyanidkomplex des Phenylphosphinidens" aufzufassen.

16.1.10.

Phosphane R_3P reagieren nicht mit $(\text{PhP})_5$, wohl aber Phosphor-trihalogenide X_3P ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{CN}$).



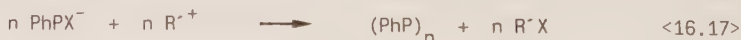
Nur mit Br_3P konnte das, bislang unbekannte, $\text{PhBrP}-\text{PBr}_2$ nachgewiesen werden.

Statt eines (für X_3P unwahrscheinlichen) nucleophilen Angriffes wird ein Mechanismus über eine oxidative Ringöffnung und nachfolgendem stufenweisen Abbau oder eine oxidative Addition von X_3P an $(\text{PhP})_5$ vorgeschlagen.

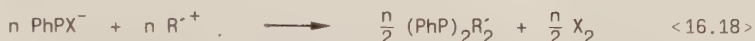
16.2. Reaktionen der Phenylphosphide $(\text{PhP})_n\text{X}^-$

16.2.1.

Ein Elektrophil kann mit den aus dem Abbau erhaltenen Phosphiden zum Phosphan reagieren oder das Nucleophil unter Rückbildung von $(\text{PhP})_5$ herauslösen.

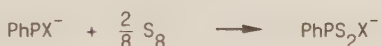


Bei elektropositiven Nucleophilen (Ph_3Sn^- und im abgeschwächten Maße Ph_3Si^-) werden die Reaktionswege durch eine Oxidation nach <16.18> erweitert.



16.2.2.1.

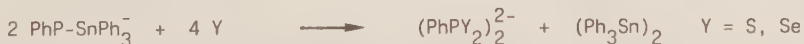
Bei der Schwefelung von PhPX^- ($\text{X} = \text{CN}$, R_2PO) entstehen die stabilen Dithiophosphate.



Sie werden für $\text{X} = \text{Ph}_2\text{PO}$ auch auf einem Weg mit vertauschten Reaktionsschritten dargestellt, entstehen dabei aber nicht einheitlich. Mit Selen reagiert allerdings nur $\text{PhP-PO}(\text{NMe}_2)_2^-$ (zu 40 %) zum Diselenophosphat, ansonsten werden nach <16.17> $(\text{PhP})_n$ und $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{Se}^-$ gebildet.

16.2.2.2.

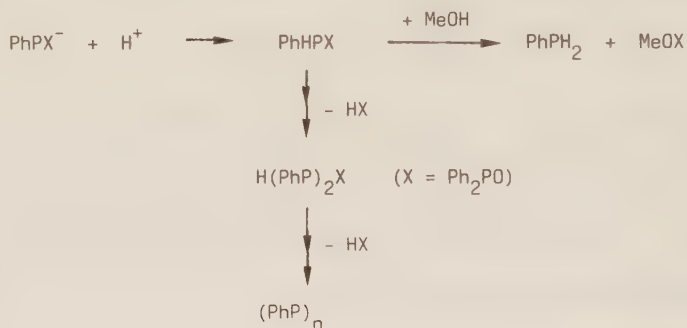
PhP-SnPh_3^- reagiert mit Schwefel und Selen (Y) nicht im Sinne von <16.16> sondern im Sinne von <16.18> zu Tetrathio- bzw. Tetraselenophosphonaten.



In der Reihe $\text{S} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{Te}$ entsteht im Sinne von <16.17> in zunehmenden Maße auch $(\text{PhP})_5$ und Ph_3SnY^- . Die ^{31}P - und ^{77}Se -NMR-Spektren von $(\text{PhPSe}_2)_2^{2-}$ bieten ein besonders schönes Beispiel eines $\text{AA}'\text{X}$ -Spinsystems.

16.2.3.

Die Protonierung mit CF_3COOH führt in allen Fällen stets zum Cyclophosphan zurück, indem X^- dem Abbaugleichgewicht nach <16.17> entzogen wird oder das Protonierungsprodukt PhHPX (gebildet nach <16.16>; spektroskopisch belegt für $\text{X} = \text{CN}$, R_2PO , Ph_3Sn , Ph_3Si) unter HX -Abspaltung kondensiert. Für $\text{X} = \text{Ph}_2\text{PO}$ wird ein bei Raumtemperatur instabiles Triphosphan erhalten.



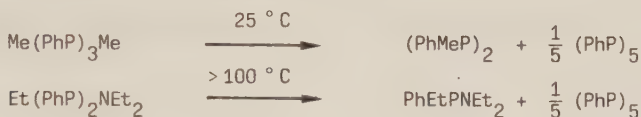
$(\text{PhP})_n$ fällt als Gemisch mit einer Verteilung auf $n = 4, 5, 6$ an, die erheblich von der Gleichgewichtsverteilung abweicht. Bei der Protonierung mit MeOH wird PhP-P(=O)Ph_2^- zu PhPH_2 umgesetzt.

16.2.4.

Präparativ günstiger verläuft die Alkylierung nach <16.16>. Dabei werden Anionen, die ambivalent reagieren könnten (PhPCN^- , PhP-P(=O)R_2^-) ausschließlich am Phosphor alkyliert. Ansonsten wird daneben unter Reaktion des Elektrophils direkt mit dem Nucleophil aus dem Abbaugleichgewicht ("Kurzschlußreaktion") nach <16.17> Cyclophosphan zurückerhalten.

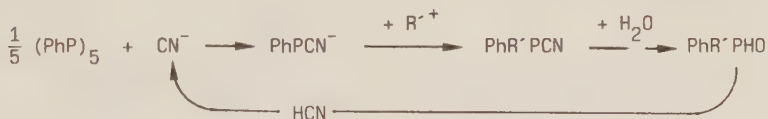
16.2.4.1.

Die Alkylierung der Oligophosphide $(\text{PhP})_n\text{X}^-$ führt zu thermisch wenig stabilen Oligophosphanen.



16.2.4.2.

Zu stabileren Produkten führt die Alkylierung von PhPCN^- . Die Hydrolyse der erhaltenen Alkylphenylcyanphosphane führt zu sekundären Alkylphenylphosphanoxiden. Das Cyanid wird dabei freigesetzt.



16.2.4.3.

Bei der Alkylierung der Phosphorylphosphide werden mit $\text{R}'\text{X}$ ($\text{R}' = \text{Et}, \text{Bzl}; \text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) bevorzugt die 1-Alkyldiphosphan-2-oxide nach <16.16> gebildet,



während mit $\text{PhP-P}(\text{O})\text{Ph}_2^-$ und MeI gemäß <16.17> die Bildung von $(\text{PhP})_n$ und $\text{PhR}'\text{PO}$ begünstigt ist. Mit Ph_2PCl wird das Oxid des Pentaphenyltriphosphans zugänglich. Es zerfällt aber bei Raumtemperatur in $(\text{PhP})_5$ und in ein $\text{Ph}_4\text{P}_2\text{O}_n$ -Gemisch ($n = 0, 1, 2$).



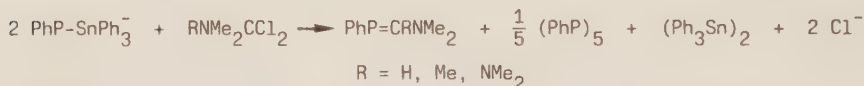
16.2.4.4.

Gleich auf drei Wegen kann PhP-SnPh_3^- mit $\text{R}'\text{X}$ abreagieren. Nach <16.16> entstehen (die nur kurze Zeit beständigen) Phenylalkyl-triphenylstannylphosphane $\text{PhR}'\text{P-SnPh}_3$, daneben nach <16.17> wiederum $(\text{PhP})_5$ und nach <16.18> $(\text{PhR}'\text{P})_2$.

Mit Säurechloriden RCOCl sind Diacylphosphane zugänglich.



Die Umsetzung mit Amidchloriden führt zu den Alkylidenphosphanen.



$\text{PhP=C(NMe}_2)_2$ läßt sich glatt in das Dioxid überführen.

Mit 1,1-Dichloriden $\text{RR}'\text{CCl}_2$ ($\text{R} = \text{R}' = \text{H, Me}$; $\text{R} = \text{H, R}' = \text{Me, Ph}$) entstehen Tetraphospholane $(\text{PhP})_4\text{CRR}'$.



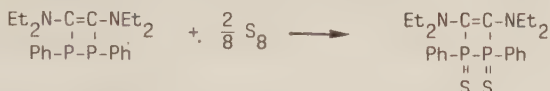
Die sich vermutlich intermediär bildenden (kinetisch instabilen) Phosphaalkene $\text{PhP=CRR}'$ lagern formal drei weitere PhP-Einheiten an.

Mit einer Reihe von Alkinen $\text{RC}\equiv\text{CH}$ ($\text{R} = \text{Pr, Bu, Hex, Ph, SiMe}_3, \text{SnMe}_3$) bilden sich Triphospholene.



Mit dem Diaminoacetylen R_2C_2 ($\text{R} = \text{NEt}_2$) bildet sich ein Diphos-

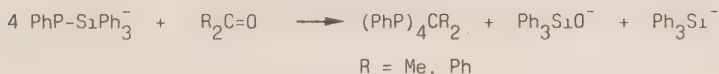
pheten, das als Disulfid röntgenographisch untersucht wurde.



Bei den Alkinumsetzungen wird stets Ph_3SnLi freigesetzt, die Darstellung der Triphospholene bzw. des Diphosphetens kann daher mit katalytischen Mengen Ph_3SnLi direkt aus $(\text{PhP})_5$ erfolgen.

16.2.4.5.

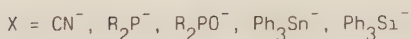
Die meisten Reaktionen von PhP-SnPh_3^- werden auch von PhP-SiPh_3^- eingegangen, nur sind die Ausbeuten in der Regel schlechter. PhP-SiPh_3^- reagiert bereits mit den Carbonylverbindungen zu Tetraphospholanen.



16.3. Abbau von P_4S_3 mit Nucleophilen X^-

Die beim $(\text{PhP})_5$ -Abbau erfolgreichen Nucleophile X^- zeigen sich auch für den P_4S_3 -Abbau tauglich.

Der basale P_3 -Ring wird ebenso wie der $(\text{PhP})_5$ -Ring nucleophil gespalten, darüber hinaus aber auch die davon ausgehende PS-Bindung. Bei einem $\text{P}_4\text{S}_3/\text{X}^-$ -Verhältnis von 1:6 erhält man Phosphide des Typs PX_2^- , bei einem Verhältnis von 1:3 bleibt die Hälfte des P_4S_3 unumgesetzt.



Im Ergebnis gleicht der nucleophile Abbau von P_4S_3 weniger dem des $(PhP)_5$ als vielmehr dem des P_4 . Die Reaktivitätsabstufung der Nucleophile X^- gegenüber P_4S_3 und P_4 ist grundsätzlich vergleichbar.

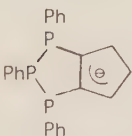
Beim P_4S_3 -Abbau mit Ph_3Si^- entsteht neben dem $(Ph_3Si)_2P^-$ das $[(Ph_3Si)_2P]_2P^-$.

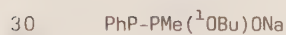
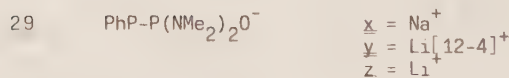
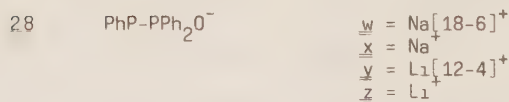
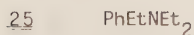
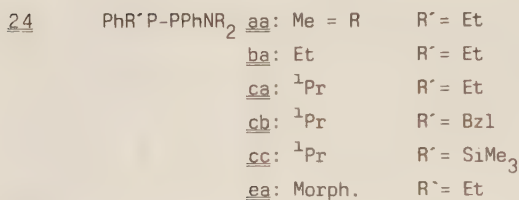
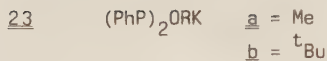
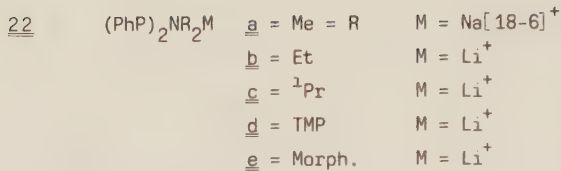
Durch Umsetzung von $(Ph_3Sn)_2P^-$ mit Elektrophilen RX sind die bislang wenig untersuchten Bis(triphenylstannyl)phosphane zugänglich.



Bei der Protonierung von $(Ph_3Sn)_2P^-$ entstehen durch Disproportionierung nebeneinander $(Ph_3Sn)_{3-n}PH_n$ ($n = 1, 2, 3$).

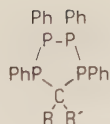
17. Liste der Verbindungen

<u>1</u>	PhPBr-PBr ₂	<u>14</u>	PhHPCN
<u>2</u>	PhPCN-PPhCN	<u>15</u>	PhPS ₂ CN ⁻ $\begin{matrix} \underline{w} = \text{PNP}^+ \\ \underline{z} = \text{Bu}_4\text{N}^+ \end{matrix}$
<u>3</u>	(PhP) ₄ MeLi	<u>16</u>	PhRPCN $\begin{matrix} \underline{a} = \text{Me} = \text{R} \\ \underline{b} = \text{Et} \\ \underline{c} = \text{Bu} \\ \underline{d} = \text{C}^{\text{Hex}} \\ \underline{e} = \text{Bzl} \\ \underline{f} = \text{CH}_2\text{COMe} \\ \underline{g} = \text{CH}_2\text{COOEt} \\ \underline{h} = \text{CH}_2\text{Cl} \\ \underline{i} = \text{CH}_2\text{CH}_2/2 \end{matrix}$
<u>4</u>	(PhP) ₃ MeLi		
<u>5</u>	PhMePLi		
<u>6</u>	(PhP) ₂ BuLi		
<u>7</u>	PhBuPLi		
<u>8</u>	(PhP) ₃ Me ₂		
<u>9</u>	PhHP- 	<u>17</u>	PhRHP=O $\begin{matrix} \underline{a} = \text{Me} = \text{R} \\ \underline{b} = \text{Et} \\ \underline{c} = \text{Bu} \\ \underline{d} = \text{C}^{\text{Hex}} \\ \underline{e} = \text{Bzl} \\ \underline{i} = \text{CH}_2\text{CH}_2/2 \end{matrix}$
<u>10 a, b</u>	PhHP-PhP- 		
	$\begin{matrix} \underline{x} = \text{Na}^+ \\ \underline{y} = \text{Na}[18-6]^+ \\ \underline{z} = \text{Bu}_4\text{N}^+ \end{matrix}$		
<u>11 a, b</u>		<u>18</u>	MePhP(CN)=O
	$\begin{matrix} \underline{x} = \text{Na}^+ \\ \underline{y} = \text{Na}[18-6]^+ \\ \underline{z} = \text{Bu}_4\text{N}^+ \end{matrix}$	<u>19</u>	PhPC≡CHLi
		<u>20</u>	PhPC≡CPhLi
<u>12</u>	s. Abschnitt 5.	<u>21</u>	(PhP) ₃ NR ₂ Li $\begin{matrix} \underline{b} = \text{Et} = \text{R} \\ \underline{c} = \text{}^1\text{Pr} \end{matrix}$
<u>13</u>	PhPCN ⁻ $\begin{matrix} \underline{w} = \text{PNP}^+ \\ \underline{x} = \text{K}^+ \\ \underline{y} = \text{K}[18-6]^+ \\ \underline{z} = \text{Bu}_4\text{N}^+ \end{matrix}$		

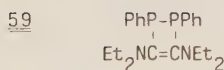
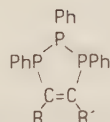


<u>34</u>	$\text{PhPS}_2\text{-P}(\text{NMe}_2)_2\text{OLi}$	<u>49</u>	$(\text{PhP})_2\text{Se}_4\text{L}_{12}$
<u>35</u>	$\text{PhPS}_2\text{-P}(\text{EtO})_2\text{ONa [18-6]}$	<u>50</u>	PhRP-SnPh_3 $\underline{a} = \text{H} = \text{R}$ $\underline{b} = \text{Me}$ $\underline{c} = \text{Et}$ $\underline{d} = \text{Pr}$ $\underline{e} = {}^1\text{Pr}$ $\underline{f} = \text{Bu}$ $\underline{g} = \text{Bzl}$ $\underline{h} = \text{SiMe}_3$ $\underline{i} = \text{SnPh}_3$ $\underline{k} = \text{SiPh}_3$
<u>36</u>	$\text{PhPSe}_2\text{-P}(\text{NMe}_2)_2\text{OLi}$		
<u>37</u>	$\text{PhHP-PPh}_2=0$		
<u>38</u>	$\text{PhHP-PhP-PPh}_2=0$		
<u>39</u>	$\text{PhHP-P}(\text{NMe}_2)_2=0$		
<u>40</u>	$\text{PhHP-P}(\text{EtO})_2=0$		
<u>41</u>	$\text{PhRP-PPh}_2=0$ $\underline{a} = \text{Me} = \text{R}$ $\underline{b} = \text{Et}$ $\underline{c} = \text{Bzl}$	<u>51</u>	$(\text{PhP})_2\text{R}_2$ $\underline{a} = \text{H} = \text{R}$ $\underline{b} = \text{Me}$ $\underline{c} = \text{Et}$ $\underline{d} = \text{Pr}$ $\underline{e} = {}^1\text{Pr}$ $\underline{f} = \text{Bu}$ $\underline{g} = \text{Bzl}$
<u>42</u>	$\text{PhRP-P}(\text{NMe}_2)_2=0$ $\underline{a} = \text{Me} = \text{R}$ $\underline{b} = \text{Et}$ $\underline{c} = \text{Bzl}$		
<u>43</u>	$\text{PhRP-P}(\text{EtO})_2=0$ $\underline{a} = \text{Me} = \text{R}$ $\underline{b} = \text{Et}$ $\underline{c} = \text{Bzl}$	<u>52</u>	$\text{PhP}(\text{COR})_2$ $\underline{a} = \text{Me} = \text{R}$ $\underline{b} = \text{Ph}$ $\underline{c} = {}^t\text{Bu}$
<u>44</u>	$\text{Ph}_2\text{P-PPh-PPh}_2=0$	<u>53a</u>	$\text{PhP}=\text{CH}(\text{NMe}_2)$
<u>45a</u>	PhP-SnPh_3^- $\underline{x} = \text{Na}^+$ $\underline{y} = \text{Li}^+$	<u>53b</u>	$[\text{PhPCH}(\text{NMe}_2)]_2$
<u>45b</u>	$[\text{PhP-SnPh}_3]^{2-}$ $\underline{x} = \text{Na}^+$ $\underline{y} = \text{Li}^+$	<u>54</u>	$\text{PhP}=\text{CMe}(\text{NMe}_2)$
<u>46</u>	$(\text{PhP})_2\text{SnPh}_3^-$ $\underline{x} = \text{Na}^+$ $\underline{y} = \text{Li}^+$	<u>55</u>	$\text{PhP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$
<u>47</u>	$(\text{PhP})_3(\text{SnPh}_3)^{2-}$ $\underline{x} = \text{Na}^+$ $\underline{y} = \text{Li}^+$	<u>56</u>	$\text{PhPO}_2\text{-C}(\text{NMe}_2)_2$
<u>48</u>	$(\text{PhP})_2\text{S}_4\text{L}_{12}$		

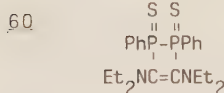
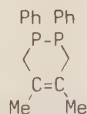
- 57 (PhP)₄CRR' a: R = R' = H
b: R = H, R' = Me
c: R = H, R' = Ph
d: R = R' = Me
e: R = R' = Ph



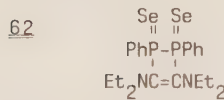
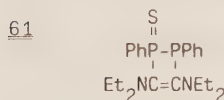
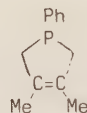
- 58 (PhP)₃C₂RR' a: R = H, R' = Pr
b: R' = Bu
c: R' = Hex
d: R' = Ph
e: R' = SiMe₃
f: R' = SnMe₃
g: R = Ph, R' = Me
h: R' = COOEt
i: R = H, R' = H



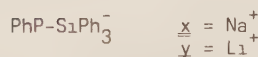
65



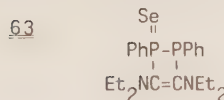
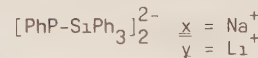
66



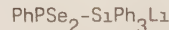
67a



67b

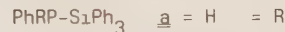


68

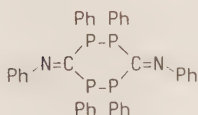


64¹

69



64²



b = Me

c = Et

d = Pr

e = ¹Pr

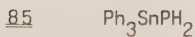
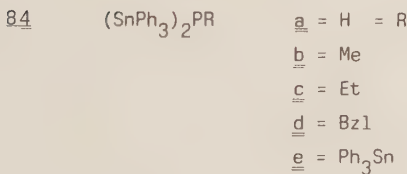
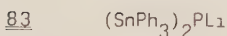
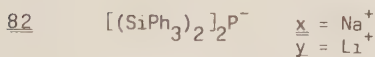
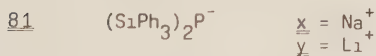
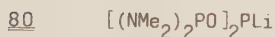
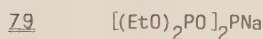
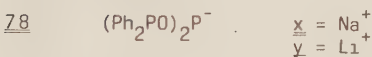
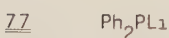
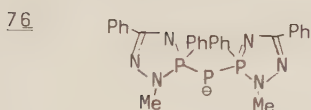
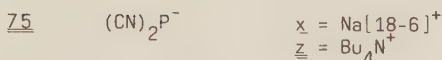
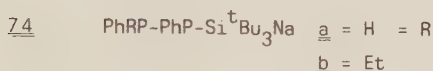
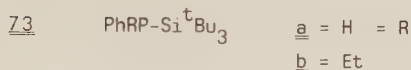
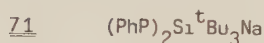
f = Bu

g = Bzl

h = SiMe₃

i = SnPh₃

k = SiPh₃



18. L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- [1] H. Köhler und A. Michaelis, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10, 807 (1877)
- [2] W. Kuchen und H. Buchwald, Chem. Ber. 91, 2296 (1958)
- [3] W. Kuchen und H. Buchwald, Chem. Ber. 68, 791 (1956)
- [4] L. Maier, Helv. Chim. Acta 49, 1119 (1966)
- [5] J. J. Daly und L. Maier, Nature (London) 203, 1167 (1965)
- [6] J. J. Daly, J. Chem. Soc. 1964, 6147
- [7] J. J. Daly, J. Chem. Soc. 1965, 4789
- [8] J. J. Daly und L. Maier, Nature (London) 208, 383 (1965)
- [9] M. Baudler, B. Carlsohn, W. Böhm und G. Reuschenbach, Z. Naturforsch., Teil B 31, 558 (1976)
- [10] M. Baudler und M. Bock, Z. Anorg. Allg. Chem. 395, 37 (1973)
- [11] M. Baudler, B. Carlsohn, B. Kloth und D. Koch, Z. Anorg. Allg. Chem. 432, 67 (1977)
- [12] R. Mathieu, A. M. Caminade, J. P. Majoral, S. Attali und M. Sanchez, Organometallics 5, 1914 (1986)
- [13] J. Borm, L. Zsolnai und G. Huttner, Angew. Chem. 95, 1018 (1983), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22, 977 (1983), Angew. Chem. Suppl. 1983, 1477
- [14] M. Yoshijuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu und T. Higuchi, J. Am. Chem. Soc. 103, 4587 (1981)
- [15] S. Lochschmidt und A. Schmidpeter, Phosphorus and Sulfur, 29, 73 (1986)
- [16] E. Fluck und K. Issleib, Z. Naturforsch., Teil B 21, 736 (1966)
- [17] F. Johnson, R. S. Gohlke und W. A. Nasutavicus, J. Organomet. Chem. 3, 233 (1965)

- [18] O. M. Nefedov, M. P. Egorov, S. P. Kolesnikov, A. M. Gal'minas, Yu. Struchkov, M. Yu. Antimin und S. V. Sedreda, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 7, 1693 (1986)
- [19] A. Ecker und U. Schmidt, *Chem. Ber.* 106, 1453 (1973)
- [20] U. Schmidt und C. Osterroth, *Angew. Chem.* 77, 455 (1965), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4, 437 (1965)
- [21] C. Charrier, J. Guilhem und F. Mathey, *J. Org. Chem.* 46, 3 (1981)
- [22] C. Charrier, N. Maigrot, F. Mathey, F. Robert und Y. Jeannin, *Organometallics* 5, 623 (1986)
- [23] U. Schmidt und I. Boie, *Angew. Chem.* 78, 1061 (1966) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5, 1038 (1966)
- [24] U. Schmidt, I. Boie, C. Osterroth, R. Schröer und H. F. Grützmacher, *Chem. Ber.* 101, 1381 (1968)
- [25] M. J. Gallagher und I. D. Jenkins, *Chem. Commun.* 1965, 587; M. J. Gallagher und I. D. Jenkins, *J. Chem. Soc. C* 1966, 2176
- [26] A. Ecker und U. Schmidt, *Monatsh. Chem.* 102, 1851 (1971)
- [27] H. F. Grützmacher, W. Silhan und U. Schmidt, *Chem. Ber.* 102, 3230 (1969)
- [28] L. D. Quin und J. G. Verhade, *Phosphorus Chem. of the 1981 Intern. Conf. ACS Symposium Series Vol 171*
- [29] E. Fluck, *Chem.-Ztg.* 105, 323 (1981), referiert Arbeiten von L. D. Quin, vgl. dazu [87]
- [30] E. Niecke, A. Nickloweit-Lüke, R. Rüger, B. Krebs und H. Grewe, *Z. Naturforsch., Teil B* 36, 1566 (1981)
- [31] G. Huttner, H. D. Müller, A. Frank und H. Lorenz, *Angew. Chem.* 87, 714 (1975), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 705 (1975)
- [32] A. M. Hinke, A. Hinke und W. Kuchen, *Z. Naturforsch. Teil B* 41, 629 (1985)
- [33] G. Huttner, J. Borm und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* 263, C 33 (1984)

- [34] W. Mahler und A. B. Burg, J. Am. Chem. Soc. 83, 2388 (1961)
- [35] K. Issleib und F. Krech, Z. Anorg. Allg. Chem. 372, 65 (1969)
- [36] K. Issleib und F. Krech, J. Prakt. Chem. 311, 463 (1969)
- [37] P. D. Bartlett und R. E. Davis, J. Am. Chem. Soc. 80, 2513 (1958)
- [38] M. Schmidt und G. Talsky, Chem. Ber. 90, 1673 (1957)
- [39] F. Wille, L. Capeller und A. Steiner, Angew. Chem. 74, 467 (1961), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1, 335 (1960)
- [40] R. Slack und K. R. Wooldridge in Adv. Heterocycl. Chem. 9, 107 (1965)
- [41] M. Baudler, D. Düster und J. Germeshausen, Z. Anorg. Allg. Chem. 534, 19 (1986)
- [42] W. Mahler und A. B. Burg, J. Am. Chem. Soc. 79, 251 (1957)
- [43] V. N. Kulakova, J. M. Zinovjew und L. Z. Sabarowskii, Zh. Obshch. Khim. 29, 3957 (1959), J. Gen. Chem. USSR 29, 3916 (1959)
- [44] P. Jutzi und T. Wippermann, J. Organomet. Chem. 287, C 5 (1985)
- [45] M. Baudler, Pure Appl. Chem. 52, 755 (1980)
- [46] G. Fritz und J. Härer, Z. Anorg. Allg. Chem. 504, 23 (1983)
- [47] G. Fritz und W. Hölderich, Z. Anorg. Allg. Chem. 457, 127 (1979)
- [48] G. Fritz, J. Härer und K. Stoll, Z. Anorg. Allg. Chem. 504, 127 (1983)
- [49] W. H. Watson, Texas J. Sci. 11, 471 (1959)
- [50] M. M. Rauhut und A. M. Semsel, J. Org. Chem. 28, 473 (1963)
- [51] L. R. Smith und J. L. Mills, J. Am. Chem. Soc. 98, 3852 (1976)

- [52] L. V. Kabaak, M. I. Kabachnik, A. P. Tomilov und S. L. Varshavski, Zh. Obshch. Khim. 36, 2060 (1966)
J. Gen. Chem. USSR 36, 2052 (1966)
- [53] A. H. Cowley, J. E. Kilduff, T. H. Newman und M. Pakulski, J. Am. Chem. Soc. 104, 5820 (1982)
- [54] C. Couret, J. Escudié und J. Satgé, Tetrahedron Lett. 23, 4941 (1982)
- [55] E. Fluck und H. Binder, Z. Anorg. Allg. Chem. 354, 113 (1967)
- [56] S. E. Frazier, R. P. Nielsen und H. H. Sisler, Inorg. Chem. 3, 292 (1964)
- [57] M. Veith, V. Huch, J. P. Majoral, G. Bertrand und G. Manuel, Tetrahedron Lett. 24, 4219 (1983)
- [58] H. Matschiner und H. Tanneberg, Z. Chem. 20, 218 (1980)
- [59] L. Maier, Fortschr. Chem. Forsch. 8, 1 (1967)
- [60] P. R. Bloomfield und K. Parvin, Chem. Ind. (London) 1959, 541
- [61] W. Hölderich und D. Seyferth, J. Organomet. Chem. 153, 299 (1978)
- [62] M. Baudler und J. Hellmann, Z. Naturforsch. Teil B 36, 266 (1981)
- [63] E. Fluck und H. Binder, Angew. Chem. 78, 677 (1966),
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 666 (1966)
- [64] H. G. Ang und R. Schmutzler, J. Chem. Soc. A 1969, 702
- [65] A. P. Lane und D. S. Payne, Proc. Chem. Soc., London 1964, 403
- [66] A. Andreev, O. N. Grishina und V. N. Smirnov, Zh. Obshch. Khim. 49, 332 (1979), J. Gen. Chem. USSR 49, 288 (1979)
- [67] E. Wiberg, M. von Ghemen und G. Müller-Schiedmayer, Angew. Chem. 75, 814 (1963)

- [68] K. Issleib und U. Hoffmann, Chem. Ber. 99, 1320 (1966)
- [69] K. Issleib und K. Krech, Chem. Ber. 98, 2545 (1965)
- [70] A. B. Burg und L. K. Peterson, Inorg. Chem. 5, 943 (1966)
- [71] A. H. Cowley, J. Am. Chem. Soc. 89, 5990 (1967)
- [72] J. P. Albrand und D. Gagnaire, J. Am. Chem. Soc. 94, 8630 (1972)
- [73] A. Hinke und W. Kuchen, Chem. Ber. 116, 3003 (1983)
- [74] K. Issleib, C. Rockstroh, I. Duchek und E. Fluck, Z. Anorg. Allg. Chem. 360, 77 (1968)
- [75] A. Hinke, W. Kuchen und J. Kutter, Angew. Chem. 93, 1112 (1981), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, 1060 (1981)
- [76] H. J. Vetter und H. Nöth, Chem. Ber. 96, 1816 (1963)
- [77] H. Kischkel und G. V. Rösenthaller, Chem. Ber. 118, 4842 (1985)
- [78] F. G. Mann und M. J. Pragnell, J. Chem. Soc. C 1966, 916
- [79] W. Mahler und A. B. Burg, J. Am. Chem. Soc. 80, 6161 (1958)
- [80] W. A. Henderson, M. Epstein und F. S. Seichter, J. Am. Chem. Soc. 85, 2462 (1963)
- [81] W. A. Henderson, S. A. Buckler und M. Epstein C.A. 57, 11239f (1962)
- [82] B. H. Loper und F. S. Seichter, C.A. 58, 7776c (1963)
- [83] H. Fritzsche, U. Hasserodt und F. Korte, Angew. Chem. 75, 1205 (1963)
- [84] H. Schumann und H. Benda, Angew. Chem. 80, 845 (1968), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 812 (1968)
- [85] E. Niece, R. Rüger, B. Krebs und M. Dartmann, Angew. Chem. 95, 570 (1983), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22, 552 (1983)

- [86] G. Märkl und W. Burger, Tetrahedron Lett. 24, 2545 (1983)
- [87] L. D. Quin und K. C. Caster, Phosphorus and Sulfur 25, 117 (1985)
- [88] M. Baudler und G. Reuschenbach, Z. Anorg. Allg. Chem. 464, 9 (1980)
- [89] H. Ranaivonjatovo, J. Escudié, C. Couret und J. Satgé, Phosphorus and Sulfur, im Druck
- [90] E. Niecke und R. Rüger, Angew. Chem. 95, 154 (1983), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22, 155 (1983)
- [91] G. B. Postnikova und I. F. Lutsenko, Zh. Obshch. Khim. 33, 4029 (1963), J. Gen. Chem. USSR 33, 3970 (1963)
- [92] M. Baudler, G. Hofmann und H. Hallab, Z. Anorg. Allg. Chem. 466, 71 (1980)
- [93] R. E. Highsmith und H. H. Sisler, Inorg. Chem. 7, 1740 (1968)
- [94] K. Issleib und G. Döll, Chem. Ber. 94, 2664 (1961)
- [95] K. Issleib und G. Döll, Z. Anorg. Allg. Chem. 324, 259 (1963)
- [96] M. Baudler, C. Pinner, C. Gruner, J. Hellmann, M. Schwamborn und B. Kloth, Z. Naturforsch. Teil B 32, 1244 (1977)
- [97] H. A. Staab, Z. Chem. 4, 115 (1964)
- [98] M. Baudler, D. Koch, T. Vakratsas, E. Tolls und K. Kipker, Z. Anorg. Allg. Chem. 413, 239 (1975)
- [99] H. P. Calhoun, M. R. le Geyt, N. L. Paddock und J. Trotter, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1973, 623
- [100] H. P. Calhoun und J. Trotter, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1974, 386

- [101] N. A. Andreev und O. N. Grishina, Zh. Obshch. Khim. 52, 1785 (1982), J. Gen. Chem. USSR 52, 1581 (1982)
- [102] M. Baudler, H. Suchomel, G. Fürstenberg und U. Schings Angew. Chem. 93, 1087 (1981), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, 1044 (1981)
M. Baudler, C. Gruner, G. Fürstenberg, B. Kloth, F. Saykowski und U. Özer, Z. Anorg. Allg. Chem. 446, 169 (1978)
- [103] A. B. Burg, J. Am. Chem. Soc. 88, 4298 (1966);
A. B. Burg und D. M. Parker, J. Am. Chem. Soc. 92, 1898 (1970)
- [104] L. Maier, Helv. Chim. Acta 48, 1190 (1965)
- [105] K. Karaghiosoff, pers. Mitteilung
- [106] S. E. Frazier und H. H. Sisler, Inorg. Chem. 5, 925 (1966)
- [107] W. Mahler, J. Am. Chem. Soc. 86, 2306 (1964)
- [108] H. F. Grützmacher und J. Lohmann, Liebigs Ann. Chem. 705, 81
- [109] J. W. B. Reesor und G. F. Wright, J. Org. Chem. 22, 385 (1957)
- [110] L. Horner, P. Beck und H. Hofmann, Chem. Ber. 91, 1583 (1958)
- [111] H. Hofmann und R. Grünewald, Chem. Ber. 94, 186 (1961)
- [112] M. A. A. Beg und H. C. Clark, Can. J. Chem. 39, 564 (1961)
- [113] J. C. Summers und H. H. Sisler, Inorg. Chem. 9, 862 (1970)
- [114] P. R. Hofmann und K. G. Caulton, Inorg. Chem. 14, 1997 (1975)
- [115] K. Issleib und K. Krech, Chem. Ber. 99, 1310 (1966)
- [116] M. Baudler, D. Koch, E. Tolls, K. M. Diedrich und B. Kloth, Z. Anorg. Allg. Chem. 420, 146 (1976)

- [117] P. R. Hofmann und K. G. Caulton, J. Am. Chem. Soc. 97, 6370 (1975)
- [118] G. A. Fowles und D. H. Jenkins, Chem. Commun. 1965, 61
- [119] A. H. Cowley und R. P. Pinnell, Inorg. Chem. 5, 1459 (1966)
- [120] H. G. Ang und B. O. West, Aust. J. Chem. 20, 1133 (1967)
- [121] M. Baudler, F. Salzer, J. Hahn und G. Därr, Angew. Chem. 97, 410 (1985), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 24, 415 (1985)
- [122] M. A. Bush und P. Woodward, J. Chem. Soc., A 1968, 221
- [123] C. S. Cundy, M. Green, F. G. A. Stone und D. G. A. Taunton-Rigby, Inorg. Nucl. Chem. Lett 2, 233 (1966)
idem, J. Chem. Soc., A 1968, 1776
- [124] M. Baudler, F. Salzer und J. Hahn, Z. Naturforsch. Teil B 37, 1529 (1982)
- [125] H. L. Kraus und H. Jung, Z. Naturforsch., Teil B 15, 545 (1960)
- [126] W. Kuchen und W. Grünewald, Chem. Ber. 98, 480 (1965)
- [127] D. G. Hicks und J. A. Dean, Chem. Commun. 1965, 172
- [128] A. H. Cowley und R. P. Pinnell, Inorg. Chem. 5, 1463 (1966)
- [129] M. Baudler und K. Hammerström, Z. Naturforsch., Teil B 20, 810 (1965)
- [130] A. H. Cowley und R. P. Pinnell, 150. ACS Meeting, Atlantic City, Sept. 1965, Abstracts of papers, 25-0
- [131] K. Issleib und B. Mitcherling, Z. Naturforsch., Teil B 15, 267 (1960)
- [132] G. Fritz und K. Stoll, Z. Anorg. Allg. Chem. 539, 65 (1986)

- [133] A. H. Cowley, T. A. Furtch und D. S. Diersdorf, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1970, 523
- [134] C. J. Spencer und W. N. Lipscomb, Acta Crystallogr. 14, 250 (1961)
C. J. Spencer, J. P. G. Simpson und W. N. Lipscomb, Acta Crystallogr. 15, 509 (1962)
- [135] J. P. Albrand, D. Gagnaire und J. B. Robert, J. Am. Chem. Soc. 95, 6498 (1973), erratum J. Am. Chem. Soc. 96, 1643 (1974)
- [136] H. G. Ang, M. E. Redwood und B. O. West, Aust. J. Chem. 25, 493 (1974)
- [137] J. P. Albrand und J. B. Robert, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974, 644
- [138] A. H. Cowley, Polyhedron 3, 389 (1984)
- [139] L. R. Smith und J. L. Mills, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974, 808
- [140] K. Dietmert, B. Kollwitz und W. Kuchen, Phosphorus and Sulfur 26, 307 (1986)
- [141] P. S. Elmes, M. E. Redwood und B. O. West, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1970, 1120
- [142] M. Baudler, G. Fürstenberg, H. Suchomel und J. Hahn, Z. Anorg. Allg. Chem. 498, 57 (1983)
- [143] R. A. Wolcott und J. L. Mills, Inorg. Chim. Acta 30, L 331 (1978)
- [144] H. Schumann und R. Gischer, J. Organomet. Chem. 88, C 13 (1975)
- [145] M. Baudler und C. Gruner, Z. Naturforsch., Teil B 31, 1311 (1976)
- [146] M. Baudler, J. Hahn, H. Dietsch und G. Fürstenberg, Z. Naturforsch., Teil B 31, 1305 (1976)
- [147] J. W. Bart, Acta Crystallogr. 25, 762 (1969)

- [148] K. Issleib und W. Seidel, Z. Anorg. Allg. Chem. 303, 155 (1960)
- [149] F. Pass und H. Schindlbaur, Monatsh. Chem. 90, 148 (1959)
- [150] M. Fild, I. Hollenberg und O. Glemser, Naturwissenschaften 54, 89 (1967)
- [151] A. H. Cowley und R. P. Pinnell, J. Am. Chem. Soc. 88, 4533 (1966)
- [152] G. Bertrand, C. Couret, J. Escudié, S. Majid und J. P. Majoral, Tetrahedron. Lett. 23, 3567 (1982)
- [153] C. N. Smit, T. A. van der Knaap und F. Bickelhaupt, Tetrahedron Lett. 24, 2031 (1983)
- [154] A. M. Camduade, M. Verrier, C. Ades, N. Paillous und M. Koenig, J. Chem. Soc., Chem Commun. 1984, 875
- [155] E. Niecke, R. Rüger, M. Lysek, S. Pohl und W. Schoeller, Angew. Chem. 95, 495 (1983), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22, 486 (1983)
- [156] V. D. Romanenko, E. O. Klebanski, U. F. Shulgın und L. N. Markovskii, Zh. Obshch. Khim 54, 313 (1984), J. Gen. Chem. USSR 54, 278 (1984)
- [157] R. Steudel und E. M. Strauss, Angew. Chem. 98, 81 (1986), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 25, 99 (1986)
- [158] J. Polenik und J. Donohue, Acta Crystallogr. 15, 564 (1962)
- [159] A. H. Cowley und R. P. Pinnell, Top. Phosph. Chem. 4, 1 (1967)
- [160] T. J. Dupont und J. L. Mills, Inorg. Chem. 12, 2487 (1967)
- [161] A. N. Lavrentev, I. G. Maslennikov, V. A. Efanov und E. G. Sochilin, Zh. Obshch. Khim. 44, 2589 (1974), J. Gen. Chem. USSR 44, 2550 (1974)

- [162] U. Schmidt, R. Schröer und H. Achenbach, Angew. Chem. 78, 307 (1966), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 316 (1966)
- [163] M. Baudler und B. Carlsohn, Chem. Ber. 110, 2404 (1977)
- [164] M. Yoshijuji, K. Ando, K. Shibayama, N. Inamoto, K. Hirotsu und T. Higuchi, Angew. Chem. 95, 416 (1983), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22, 418 (1983)
- [165] M. Yoshijuji, K. Shibayama, K. Ando und N. Inamoto, Heterocycles 21, 475 (1984)
- [166] B. Cetinkaya, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. J. Thorne und H. Goldwhite, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1982, 691
- [167] T. P. Fehlner, J. Am. Chem. Soc. 88, 1819 (1966), T. P. Fehlner, J. Am. Chem. Soc. 90, 6062 (1968)
- [168] M. Yoshifuji, K. Shibayama, N. Inamoto, T. Matsushita und K. Nishimoto, J. Am. Chem. Soc. 105, 2495 (1983)
- [169] A. H. Cowley, J. E. Kilduff, S. K. Mehrota, N. C. Norman und M. Pakulski, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1983, 528
- [170] A. H. Cowley und M. Pakulski, J. Am. Chem. Soc. 106, 1491 (1984)
- [171] F. Zwaschka, Dissertation, Universität München, 1982
- [172] M. Baudler, Angew. Chem. 99, 429 (1987)
- [173] G. M. Kosolapoff und L. Maier, Organic Phosphorus Compounds, J. Wiley and Sons, New York, 1972
- [174] D. Weber und E. Fluck, Z. Anorg. Allg. Chem. 424, 103 (1976)

- [175] a) A. Schmidpeter, S. Lochschmidt und W. S. Sheldrick, Angew. Chem. 94, 72 (1984), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 21, 63 (1982)
 b) A. Schmidpeter, S. Lochschmidt und W. S. Sheldrick, Angew. Chem. 97, 214 (1985), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 24, 226 (1985)
 c) A. Schmidpeter und S. Lochschmidt, Angew. Chem. 98, 271 (1986), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 25, 253 (1986)
- [176] F. Zurmühlen und M. Regitz, Angew. Chem. 99, 65 (1987)
- [177] H. Gilman und F. K. Cartledge, J. Organomet. Chem. 3, 255 (1965)
- [178] O. Foss, Chem. Scand. 4, 404 (1950)
- [179] M. Schmidt, H. J. Dersin und H. Schumann, Chem. Ber. 95, 1428 (1962)
- [180] M. Schmidt und H. Heinrich, Angew. Chem. 70, 572 (1958)
- [181] O. Scherer und M. Schmidt, Naturwissenschaften 50, 302 (1963)
- [182] M. Schmidt und V. Potschka, Naturwissenschaften 50, 302 (1963)
- [183] M. Schmidt und R. R. Wägerle, Angew. Chem. 70, 594 (1958)
- [184] R. Wägerle, Dissertation, Universität München, 1960
- [185] A. W. P. Jarvie und H. Gilman, J. Org. Chem. 26, 1999 (1961)
- [186] H. Schumann, K. F. Thom und M. Schmidt, J. Organomet. Chem. 1, 167 (1963)
- [187] P. D. Bartlett und G. Meguerian, J. Am. Chem. Soc. 78, 3710 (1956)
- [188] A. Cahours und A. W. Hofmann, Ann. 104, 12 (1857), idem 104, 23 (1857)

- [189] M. F. Ebel und A. Lüttringhaus in Methoden der Organischen Chemie Bd. 13/1, S. 298, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1970
- [190] H. Gilman und F. K. Cartledge, J. Organomet. Chem. 2, 447 (1964); H. Gilman und A. H. Haubein, J. Am. Chem. Soc. 66, 1515 (1944)
- [191] M. F. Lipton, C. M. Sorensen, A. I. Sadler und R. H. Shapiro, J. Organomet. Chem. 186, 155 (1980)
- [192] A. Zschunke, M. Riemer, H. Schmidt und K. Issleib, Phosphorus and Sulfur 17, 237 (1983)
- [193] M. Yoshifuji, K. Shibayama und N. Inamoto, Chem. Lett. 1984, 115
- [194] P. P. Power, X. International Conference on Phosphorus Chemistry, Bonn 31.8. - 6.9.86, pers. Mitt.
- [195] P. Jutzi und H. Saleske, Chem. Ber. 117, 222 (1984)
- [196] M. Baudler und G. Reuschenbach, Phosphorus and Sulfur, 9, 81 (1981)
- [197] M. Baudler, G. Reuschenbach, D. Koch und B. Carlsohn, Chem. Ber. 113, 1264 (1980)
- [198] L. Maier, pers. Mitteilung
- [199] E. Buncl, Carbanions, Elsevier, Amsterdam 1975
- [200] So bewirkt das noch schwächer basische Cyanidion ($pK_s(\text{HCN}) = 9.4$) einen glatten Abbau von $(\text{PhP})_5$. (siehe dazu Kapitel 6.)
- [201] J. B. Lambert, G. F. Jackson und D. C. Mueller, J. Am. Chem. Soc. 90, 6401 (1968)
- [202] E. Fluck und K. Issleib, Chem. Ber. 98, 2674 (1965)
- [203] H. Schumann und R. Fischer, J. Organomet. Chem. 88, C 13 (1975)

- [204] H. Quast und E. Schmitt, Liebigs Ann. Chem. 732, 43 (1970), 732, 64 (1970)
- [205] R. Katritzky und H. M. Faid-Allah, Synthesis 2, 149 (1983)
- [206] V. Mark, C. H. Dungan, M. M. Crutchfield und J. R. van Wazer, Top. Phosphorus Chem. 5, (1967)
- [207] F. Mathey und J. P. Lampin, Tetrahedron 31, 2685 (1975)
- [208] T. A. Mastryukova, I. M. Aladzheva, I. V. Leonteva, P. V. Petrovskij, E. T. Fedin und M. T. Kabachnik, Pure Appl. Chem. 52, 945 (1980)
- [209] H. H. Kowak, Z. Naturforsch. Teil B 34, 1178 (1979)
- [210] H. P. Abicht und K. Issleib, Z. Chem. 21, 341 (1981)
- [211] P. Jutzi, H. Saleske und D. Nadler, J. Organomet. Chem. 118, C 8 (1976)
- [212] P. Jutzi, Nachr. Chem. Tech. Lab. 26, 422 (1978)
- [213] F. Mathey und J. P. Lampin, J. Organomet. Chem. 128, 297 (1977)
- [214] $\text{NaCH}(\text{CN})_2$ wurde von F. Zwaschka zur Verfügung gestellt
- [215] C. Engler, Ber. 27, 1784 (1894)
- [216] H. Kobler, R. Munz, Gasser al Gasser und G. Simchen, Liebigs Ann. Chem. 1978, 1937
- [217] R. G. Pearson, Chem. Br. 3, 103 (1967)
- [218] A. Schmidpeter, G. Burget, F. Zwaschka und W. S. Sheldrick, Z. Anorg. Allg. Chem. 527, 17 (1985)
- [219] A. Schmidpeter, W. Gebler, F. Zwaschka und W. S. Sheldrick, Angew. Chem. 92, 767 (1980), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 722 (1980)
- [220] A. Zschunke, E. Bauer, M. Schmidt und K. Issleib, Z. Anorg. Allg. Chem. 495, 115 (1982)

- [221] E. Fluck und K. Issleib, Z. Naturforsch. Teil B 20, 1123 (1965)
- [222] A. Marinetti und F. Mathey, Phosphorus and Sulfur, 19, 311 (1984)
- [223] A. Schmidpeter und F. Zwaschka, Angew. Chem. 89, 747 (1977), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 704 (1977)
- [224] L. Ernst, ¹³C-NMR-Spektroskopie, S. 66, Steinkopff, Darmstadt 1980
- [225] R. M. K. Deng und K. B. Dillon, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1981, 1170
- [226] W. S. Sheldrick, A. Schmidpeter, F. Zwaschka, K. B. Dillon, A. W. G. Platt und T. C. Waddington, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1981, 413
- [227] G. Huttner und I. Jibril, Fakultät für Chemie der Universität Konstanz; Hinterlegungsnummer beim FIZ Energie, Physik, Mathematik in 7514 Eggenstein-Leopoldshafen: CSD 50 621
- [228] R. D. Wilson und R. Bau, J. Am. Chem. Soc. 96, 7601 (1974) und die dort zitierte Literatur; vgl. auch H. Nöth, Z. Naturforsch., Teil B 37, 1491 (1982)
- [229] W. S. Sheldrick, J. Kroner, F. Zwaschka und A. Schmidpeter, Angew. Chem. 91, 998 (1979), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 934 (1979)
- [230] H. Hope, M. M. Olmstead, P. P. Power und X. Xu, J. Am. Chem. Soc. 106, 819 (1984)
- [231] C. A. Wilkie und R. W. Parry, Inorg. Chem. 19, 1499 (1980)
- [232] K. K. Kakati und B. Chandhuri, Acta Crystallogr. B24, 1645 (1968)
- [233] Die STO-3G-Rechnungen wurden von Dr. J. Kroner, Institut für Anorganische Chemie der Universität München durchgeführt

- [234] D. E. C. Corbridge, The Structural Chemistry of Phosphorus, Elsevier, Amsterdam, London, 1974
- [235] P. H. Laur, Steric Aspects of Sulfur Chemistry in: Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry, Bd. 3, S. 120, Marcel Dekker, New York, 1972
- [236] Die CNDO/2-Berechnungen wurden von K. Karaghiosoff, Institut für Anorganische Chemie der Universität München, durchgeführt.
- [237] G. Burget, Dissertation, Universität München, 1985
- [238] J. Grobe, D. Le Van und J. Schulze, X. International Conference on Phosphorus Chemistry, Bonn 31.8. - 6. 9. 1986, pers. Mitteilung
- [239] R. Appel und W. Paulen, Angew. Chem. 95, 807 (1983), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22, 785 (1983)
- [240] V. M. Plets, Dissertation, Universität Kazan, 1930, zitiert in [173], Bd 4, S. 128
- [241] C. E. Jones und K. J. Coskran, Inorg. Chem. 10, 1536 (1971)
- [242] K. Mislow, Trans. N.Y. Acad. Sci. Ser. 35, 227 (1973)
- [243] J. P. Albrand, D. Gagnaire und J. B. Roberts, Bull. Soc. Chim. Fr. 11, 479 (1968)
- [244] A. Martinsen und J. Songstad, Acta Chem. Scand., Teil A 31, 645 (1977)
- [245] T. L. Emmick und R. L. Letsinger, J. Am. Chem. Soc. 90, 3459 (1968)
- [246] K. B. Dillon, M. G. Craveirinha Dillon und T. C. Waddington, J. Inorg. Nucl. Chem. 38, 1149 (1975)
- [247] B. Banhidai und U. Schöllkopf, Angew. Chem. 85, 861 (1973), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 836 (1973)
- [248] U. Schöllkopf und H. Frasnelli, Angew. Chem. 82, 291 (1970), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 301 (1970)
- [249] Die Cyclopropenylumhalogenide wurden freundlicherweise vom Arbeitskreis R. Weiss, Universität Erlangen-Nürnberg zur Verfügung gestellt.

- [250] H. R. O'Neal und R. H. Neilson, Inorg. Chem. 23, 1371 (1984)
- [251] Auf anderen Wegen wurden dagegen in jüngerer Zeit eine Anzahl primärer und sekundärer Dialkylaminophosphate dargestellt und erwiesen sich als ausreichend kinetisch stabil [250,252-255]
- [252] R. B. King, N. D. Sadamani und P. M. Sundaram, Phosphorus and Sulfur 18, 125 (1983)
- [253] R. B. King und P. M. Sundaram, J. Org. Chem. 49, 1784 (1984)
- [254] S. S. Snow, D. X. Jiang und R. W. Parry, Inorg. Chem. 24, 1460 (1985)
- [255] E. Niecke, W. Güth und M. Lysek, Z. Naturforsch. Teil B, 40, 331 (1985)
- [256] Substitutionsreaktionen an Phenylphosphiden sind vor allem für PhPCN^- belegt: s. dazu Kap. 5.; 7.3.; 10.1.1.
- [257] A. Meriem, J. P. Majoral, M. Revel und J. Navech, Tetrahedron Lett. 24, 1975 (1983)
- [258] H. Ikehara und S. Tanimoto, Synthesis 9, 716 (1983)
- [259] D. D. Perrin, Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution, Butterworth, London, 1965
- [260] A. Treibs und A. Dietl, Liebigs Ann. Chem. 619, 80 (1958)
- [261] O. I. Kolodiazhnyi, Tetrahedron Lett. 23, 4933 (1982) ($R = R' = {}^t\text{Bu}$); O. I. Kolodiazhnyi, Zh. Obsch. Khim. 53, 1226 (1983), J. Gen. Chem. USSR 53, 1093 (1983) ($R = \text{Mes}$, $R' = \text{Ph}$)
- [262] H. O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, ^{13}C -NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart, 1984
- [263] K. Moedritzer, J. Inorg. Nucl. Chem. 22, 19 (1961)
- [264] L. W. Daasch, J. Am. Chem. Soc. 80, 5301 (1958)
- [265] K. Issleib, B. Walther und E. Fluck, Z. Chem. 8, 67 (1968)

- [266] V. L. Voss, Y. A. Veits und I. F. Lutsenko, Phosphorus and Sulfur 3, 299 (1977); dort ist für $\text{Ph}_2\text{P}-\text{O}-\text{PR}_2$ angegeben: $J_{\text{POP}} = 95 - 110 \text{ Hz}$
- [267] C. Galli und J. F. Bunnett, J. Am. Chem. Soc. 103, 7140 (1981)
- [268] Im Unterschied dazu wird P_4 von R_2PNR^- abgebaut [237,281]
- [269] Die Röntgenstrukturuntersuchung wurde von Dr. D. Weber, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart ermittelt.
- [270] A. Schmidpeter, G. Burget und W. S. Sheldrick, Chem. Ber. 118, 3849 (1985)
- [271] R. A. Bartlett, M. M. Olmstead und P. P. Power, Inorg. Chem. 25, 1243 (1986)
- [272] R. A. Jones, A. L. Stuart und T. C. Wright, J. Am. Chem. Soc. 105, 7459 (1983)
- [273] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. P. Power und S. J. Smith, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1984, 1669
- [274] A. Schmidpeter, G. Burget, H. G. von Schnering und D. Weber, Angew. Chem. 96, 795 (1984), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 23, 816 (1984)
- [275] G. Becker, M. Birkhahn, W. Massa und W. Uhl, Angew. Chem. 92, 756 (1981), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 741 (1980)
- [276] C. L. Liotta, M. L. McLaughlin, D. G. van Derveer und B. A. O'Brien, Tetrahedron Lett. 25, 1665 (1984)
- [277] D. Weber, K. Peters, H. G. von Schnering und E. Fluck, Z. Naturforsch., Teil B 38, 208 (1983)
- [278] D. Weber, G. Burget, K. H. Zirzow, H. G. von Schnering und A. Schmidpeter, X. ICPC
- [279] G. Becker und H. P. Beck, Z. Anorg. Allg. Chem. 430, 91 (1977)
- [280] R. B. King, N. D. Sandana und P. M. Sundaram, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1983, 477

- [281] A. Schmidpeter und G. Burget, *Angew. Chem.* 97, 602 (1985); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24, 580 (1985)
- [282] B. B. Hunt und B. C. Saunders, *J. Chem. Soc.* 1957, 2413
- [283] D. Houalla, Thèse, Universität Toulouse, 1968
- [284] A. Zwierzak, *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim.* 13, 609 (1965)
- [285] H. Nöth und L. Meinel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 349, 225 (1967)
- [286] F. T. Wang, J. Najdzionek, K. L. Leneker, H. Wassermann und D. M. Braitsch, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* 8, 119 (1975)
- [287] R. F. Hudson, R. J. G. Searle und F. H. Devitt, *J. Chem. Soc. C*, 1966, 1001
- [288] J. K. Patel und H. J. Harwood, *J. Org. Chem. Soc.* 32, 2999 (1967)
- [289] J. Ellermann und V. M. Lietz, *Z. Naturforsch., Teil B* 35, 64 (1980)
- [290] M. L. Nielsen, J. V. Pustinger und J. Strobel, *J. Chem. Eng. Data* 9, 167 (1964); dort ist $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{-NH-P}(\text{O})\text{Ph}_2$ mit $\delta^{31}\text{P} = 14.5$ angegeben.
- [291] V. L. Voss, P. L. Kukhmisterov und I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* 52, 1054 (1982), *J. Gen. Chem. USSR* 52, 916 (1982)
- [292] T. Emoto, H. Gomi, M. Yoshifuji, R. Okazaki und N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 47, 2449 (1974)
- [293] L. Maier, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 24, 275 (1962)
- [294] A. Schmidpeter und G. Burget, *Phosphorus and Sulfur* 22, 323 (1985)
- [295] F. Knoll und J. R. van Wazer, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 31, 2620 (1969)

- [296] Ph_2MePO wurde in [292] durch Umsetzung von Ph_2PONa mit MeI erhalten ($\delta^{31}\text{P}$: 29.7; Ausbeute: 93 %).
- [297] es ergibt sich für Ph_2EtPO ein $\delta^{31}\text{P}$ -Wert von 35 [206]
- [298] es ergibt sich für $(\text{Ph}_2\text{N})_2\text{PS}_2^-$ ein $\delta^{31}\text{P}$ -Wert von 54.8 [206]
- [299] nach [206] gilt auch: $\delta^{31}\text{P}$: 110.5 für $(\text{EtO})_2\text{PS}_2^- \text{NH}_4^+$; $\delta^{31}\text{P}$: 85.7 für $(\text{EtO})_2\text{PS}_2\text{H}$; $\delta^{31}\text{P}$: 59.9 für $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{S})\text{ONa}$; $\delta^{31}\text{P}$: 24.0 für $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{S})\text{OH}$
- [300] E. Fluck in "Compounds of Phosphorus with Coordination Number 2" in Topics in Phosphorus Chemistry 10, 231 (1980)
- [301] V. A. Gilyarov, Russ. Chem. Rev. 47, 870 (1978)
- [302] M. I. Kabatchnik und V. A. Gilyarov, Akad. Nauk SSSR, 1956, 790
- [303] A. J. Burn und J. I. G. Cadogan, Chem. Ind. (London), 1961, 591
- [304] G. Mavel, NMR-Studies of Phosphorus Compounds in : Annual Reports on NMR-Spectroscopy, 5b, 1973, Academic Press, New York
- [305] E. Fluck, P. J. Retuert und H. Binder, Z. Anorg. Allg. Chem. 397, 225 (1973)
- [306] E. Fluck und H. Binder, Z. Anorg. Allg. Chem. 377, 298 (1970)
- [307] E. Fluck und H. Binder, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 3, 307 (1967)
- [308] H. Schmidt, C. Wirkner und K. Issleib, Z. Anorg. Allg. Chem. 535, 47 (1986)
- [309] A. H. Cowley und H. Steinfink, Inorg. Chem. 4, 1827 (1965)
- [310] H. Schumann, P. Schwabe und O. Stelzer, Chem. Ber. 102, 2900 (1969)
- [311] W. McFarlane und R. J. Wood, J. Organomet. Chem. 40, C 17 (1972)

- [312] P. J. Smith und R. F. M. White, J. Organomet. Chem. 40, 341 (1972)
- [313] A. G. Davies, P. G. Harrison, J. D. Kennedy, T. N. Mitchell, R. J. Puddephatt und W. McFarlane, J. Chem. Soc. C 1969, 1136
- [314] H. Schumann und M. Schmidt, Angew. Chem. 77, 1049 (1965)
- [315] G. Engelhardt, P. Reich und H. Schumann, Z. Naturforsch., Teil B 22, 352 (1967)
- [316] E. Fluck und H. Binder, Z. Naturforsch. Teil B 22, 1001 (1967)
- [317] N. A. Andreev und O. N. Grishina, Zh. Obsch. Khim. 52, 1785 (1982), J. Gen. Chem. USSR 52, 1581 (1982)
- [318] C. Couret, J. Escudie, J. Satge, A. Raharimirina und J. D. Andriamizaka, J. Am. Chem. Soc. 107, 8280 (1985)
- [319] E. Fluck und H. Binder, Angew. Chem. 79, 903 (1967), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 883 (1967)
- [320] a) G. Hägele, Vortrag zum GDCh-Spezialisierungstag 544/84; b) G. Hägele, W. Kückelhaus und H. Quast, Chem.-Ztg. 109, 405 (1985); c) A. Gaedcke, Dissertation 1986, Düsseldorf
- [321] R. A. Hofmann, S. Forsen und B. Gestblom, Analysis of NMR-Spectra 5, 65 (1971), Springer Verlag, New York, Berlin
- [322] R. J. Abraham und H. J. Bernstein, Can. J. Chem. 39, 216 (1961)
- [323] J. B. Grutzner, J. M. Lawlor und M. L. Jackman, J. Am. Chem. Soc. 94, 2306 (1972)
- [324] D. H. O'Brien, C. R. Russell und A. J. Hart, J. Am. Chem. Soc. 101, 633 (1979)
- [325] E. Buncl, T. K. Venkatachalam, B. Eliasson und U. Edlund, J. Am. Chem. Soc. 107, 303 (1985)

- [326] D. S. Stephenson und G. Binsch, QCPE 11, 378 (1979);
T. Dürst, D. S. Stephenson und G. Binsch in "The Program Library", Herausg. W. Smith, Science and Engineering Research Council, Daresbury, Warrington 1986, Bulletin No. 13
"DAVIN 2" - Programm zur Spektrensimulation
- [327] a) W. McFarlane und D. S. Rycroft, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1972, 902; b) W. McFarlane und D. S. Rycroft, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 2162
- [328] H. G. Horn und H. J. Lindner, Chem.-Ztg. 109, 77 (1985);
dort ist für $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{-Se-Ph}_2\text{P}(\text{Se})$ angegeben: $\delta^{77}\text{Se}$:
-70.1 (d, P=Se), $J_{\text{P=Se}} = 781 \text{ Hz}$
- [329] W. Krause und H. Falus, Z. Anorg. Allg. Chem. 496, 105 (1983)
- [330] K. Issleib und D. Jacob, Chem. Ber. 94, 107 (1961)
- [331] M. Baudler, B. Carlsohn, D. Koch und P. K. Medda, Chem. Ber. 111, 1210 (1978)
- [332] J. P. Albrand und und J. B. Robert, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1976, 876
- [333] L. Maier, J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 275 (1962)
- [334] J. W. Reesor und G. F. Wright, J. Org. Chem. 22, 1385 (1957)
- [335] H. Elser und H. Dreeskamp, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 73, 619 (1969); dort ist angegeben: $J_{\text{PSn}} = 598 \text{ Hz}$
- [336] J. W. F. Högel, Dissertation 1982, Universität München
- [337] P. G. Harrison, S. E. Ulrich und J. J. Zuckerman, J. Am. Chem. Soc. 93, 2307 (1971)
- [338] H. C. E. McFarlane und W. McFarlane, Chem. Commun. 1971, 1589
- [339] G. Wittig, F. J. Meyer und G. Lange, Liebigs Ann. Chem. 571, 167 (1951)

- [340] G. Becker, W. Uhl und H. J. Wessely, Z. Anorg. Allg. Chem. 479, 41 (1981)
- [341] R. K. Harris und B. E. Mann in "NMR and the Periodic Table", Academic Press, London, New York, 1978
dort ist angegeben für Me_4Sn : $J_{\text{SnCH}} = 53.9 \text{ Hz}$, für Et_4Sn : $J_{\text{SnCH}} = 32.2 \text{ Hz}$
- [342] F. Krech, Dissertation, Halle/Saale
- [343] D. Fenske, E. Langer, M. Heymann und H. J. Becher, Chem. Ber. 109, 359 (1976)
- [344] H. Oehme, E. Leissring und H. Meyer, Tetrahedron Lett. 21, 1141 (1980)
- [345] G. Becker und O. Mundt, Z. Anorg. Allg. Chem. 462, 130 (1980)
- [346] C. N. Markovskii, V. D. Romanenko und T. I. Pidvarko, Z. Obshch. Khim. 52, 1925 (1982), J. Gen. Chem. USSR 52, 1707 (1982)
- [347] M. Yoshifuji, K. Toyota, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi und S. Nagase, Phosphorus and Sulfur 25, 237 (1985)
- [348] E. Fluck, Topics in Phosphorus Chemistry 10, 193 (1980)
- [349] G. Becker, O. Mundt, M. Rössler und E. Schneider, Z. Anorg. Allg. Chem. 443, 42 (1978)
- [350] Y. A. Veits, E. G. Neganova und V. L. Voss, Zh. Obshch. Khim. 56, 715 (1986), J. Gen. Chem. USSR 56, (1986)
- [351] K. Issleib, K. Mohr und H. Sonnenschein, Z. Anorg. Allg. Chem. 408, 266 (1974)
- [352] J. Heinicke, Tetrahedron Lett. 27, 5699 (1986)
- [353] K. Issleib und R. Vollmer, Tetrahedron Lett. 21, 3483 (1980)
- [354] K. Issleib, R. Vollmer, H. Oehme und H. Meyer, Tetrahedron Lett. 19, 441 (1978)

- [355] T. A. van der Knaap und F. Bickelhaupt, J. Organomet. Chem. 277, 351 (1984); dort zit. Lit.
M. Cairra, R. H. Neilson, W. H. Watson, P. Wisian-Neilson und Z. M. Xie, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1984, 698
- [356] T. A. van der Knaap, T. C. Klebach, R. Lourens, M. Vos und F. Bickelhaupt, J. Am. Chem. Soc. 105, 4026 (1983)
- [357] R. Appel, F. Knoch und H. Kunze, Angew. Chem. 96, 159 (1984), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 23, 157 (1984)
- [358] C. E. Wilkes und R. A. Jacobsen, Inorg. Chem. 4, 99 (1965)
- [359] V. Nuti und M. F. Saettone, Tetrahedron 26, 3875 (1970)
- [360] G. H. Birum und J. D. Wilson, J. Org. Chem. 37, 2730 (1972)
- [361] A. Schmidpeter und A. Willhalm, Angew. Chem. 96, 901 (1984), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 23, 903 (1984)
- [362] A. Schmidpeter, K. H. Zirzow, A. Willhalm, J. M. Holmes, R. O. Day und R. R. Holmes, Angew. Chem. 98 471 (1986), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 25, 457 (1986)
- [363] M. Baudler und P. Lütke-Cosmann, Z. Anorg. Allg. Chem. 472, 38 (1981)
- [364] N. Anand und A. R. Todd, J. Chem. Soc. 1951, 1867
- 365 O. I. Kolodyazhnyi und N. N. Kalibabchuk, Zh. Obshch. Khim. 55, 2791 (1985), J. Gen. Chem. USSR 55, 2484 (1985)
- [366] K. Issleib, F. Krech und E. Lapp, Syn. react. Inorg.-Met.-Org. Chem. 7, 253 (1977)
- [367] K. Issleib und O. Löw, Z. Anorg. Allg. Chem. 346, 241 (1966)
- [368] K. Issleib, H. Schmidt und C. Wirkner, Z. Anorg. Allg. Chem. 488, 75 (1982)

- [369] R. Appel, V. Barth, B. Brück, J. Hünenbein, F. Knoch und W. Paulen, Nova Acta Leopoldina 59 39 (1985)
- [370] M. Baudler, J. Vesper, P. Junkes und H. Sandmann Angew. Chem. 83, 1019 (1971), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 940 (1971)
- [371] A. Schmidpeter, A. Willhalm, J. Kroner, R. O. Day, J. M. Holmes und R. R. Holmes, X. ICPC, Bonn, 1986
- [372] B. A. Arbuzov und E. N. Dianova, Phosphorus and Sulfur, 26, 203 (1986)
- [373] M. Baudler, J. Vesper, B. Kloth, D. Koch und H. Sandmann, Z. Anorg. Allg. Chem. 431, 39 (1977)
- [374] Die Parameter der AA'XX'-Spinsysteme wurden bestimmt mit dem SIMEQ-Spinsimulationsprogramm für das FT-80-A-Spektrometer, VARIAN und nach [326] verfeinert.
- [375] J. Lex und M. Baudler, Z. Anorg. Allg. Chem. 431, 49 (1977)
- [376] M. Baudler, T. Vakratsas, D. Koch und K. Kipker, Z. Anorg. Allg. Chem. 408, 225 (1974), idem 411, 192 (1975)
- [377] M. Baudler, E. Tolls, E. Clef, B. Kloth und D. Koch, Z. Anorg. Allg. Chem. 435, 21 (1975)
- [378] M. Baudler, Angew. Chem. 94, 520 (1982), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 21, 492 (1982)
- [379] M. Baudler, pers. Mitteilung
- [380] R. Appel und W. Paulen, Chem. Ber. 116, 109 (1983)
- [381] R. A. Jones, M. H. Seeberger und B. R. Whittlesey, J. Am. Chem. Soc. 107, 6424 (1985)
- [382] M. Baudler, I. de Riese-Meyer und U. Schings, Z. Anorg. Allg. Chem. 519, 24 (1984)

- [383] M. Baudler und H. Suchomel, Z. Anorg. Allg. Chem. 503, 7 (1983)
- [384] M. Baudler und F. Saykowski, Z. Naturforsch. Teil B 33, 1208 (1978)
- [385] A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer und A. Mitschler J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1984, 45
- [386] M. Baudler und E. Tolls, Z. Naturforsch. Teil B 33, 691 (1978)
- [387] In Abwandlung der Vorschrift von H. Eilingsfeld, M. Seefelder und H. Weidinger, Chem. Ber. 96, 2671 (1963)
idem: Angew. Chem. 72, 836 (1960); H. H. Bosshard, R. May, M. Schmid und H. Zollinger, Helv. Chim. Acta 42, 1653 (1959), idem: Helv. Chim. Acta 42, 1659 (1959)
- [388] H. Wenker, J. Am. Chem. Soc. 60, 1081 (1938)
- [389] A. H. Schmidt, Synthesis 1980, 961
- [390] H. J. Bestmann, J. Lienert und L. Mott, Liebigs Ann. Chem. 718, 24 (1968)
- [391] L. I. Zakharkin, O. Y. Okhlobystin und B. N. Strunin, Dokl. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim. 144, 1299 (1969);
idem: Chem. Abstr. 57, 1255 (1962)
- [392] L. H. Sommer und K. T. Rosborough, J. Am. Chem. Soc. 91, 7067 (1969)
- [393] F. W. G. Fearon und H. Gilman, J. Organomet. Chem. 9, 403 (1967)
- [394] N. Wiberg, G. Fischer und P. Karampatses, Angew. Chem. 96, 58 (1984), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 23, 59 (1984)
- [395] F. G. Mann und A. J. H. Mercer, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1972, 1631
- [396] R. B. King und R. H. Reimann, Inorg. Chem. 15, 184 (1976)
- [397] G. Märkl, W. Weber und W. Weiß, Chem. Ber. 118, 1365 (1985)

- [398] W. Mahler, J. Am. Chem. Soc. 86, 2306 (1964)
- [399] F. G. Mann und A. J. H. Mercer, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1972, 2548
- [400] J. J. Daly, J. Chem. Soc. A 1966, 1020
- [401] M. Baudler, E. Tolls, E. Clef, B. Kloth und D. Koch, Z. Anorg. Allg. Chem. 435, 21 (1977)
- [402] E. F. Mooney, Ann. Rep. on NMR-Spectroscopy 5B, Academic Press, London, New York 1973
- [403] SIMEQ-Spinsimulationsprogramm für VARIAN FT-80-A
- [404] Für das Diphosphacyclobuten wurde nur ein Isomeres beobachtet [405]; 1.2.3.4-Tetraphenyl-1.2-diphosphet-3-en und 3.4-Di^tbutyl-1.2-diphenyl-1.2-diphosphet-3-en liegen im Kristall in der trans-Form vor [21,22]
- [405] R. Appel, V. Barth und F. Knoch, Chem. Ber. 116, 938 (1983)
- [406] M. Baudler und H. Suchomel, Z. Anorg. Allg. Chem. 503, 7 (1983)
- [407] P. D. Bartlett und A. P. Schaap, J. Am. Chem. Soc. 92, 3223 (1970)
- 408] C. G. Krespan, J. Am. Chem. Soc. 83, 3434 (1961)
- [409] H. E. Simmons, D. C. Blomstrom und R. D. Vest, J. Am. Chem. Soc. 84, 4782 (1962)
- [410] G. Calzaferri und R. Gleiter, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1975, 559
- [411] D. Klamann, Organische Schwefelverbindungen in "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl) E 11, S. 224, Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1985
- [412] K. Hartke, T. Kissel, J. Quante und R. Matusch, Chem. Ber. 113, 1898 (1980)
- [413] G. Schumann, Chem. Ber. 109, 906 (1976)
- [414] G. Adiwidjaja, H. Günther und J. Voss, Angew. Chem. 92, 559 (1980), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 563 (1980)

- [415] R. C. Haddon, S. R. Wasserman, F. Wudl und G. R. J. Williams, J. Am. Chem. Soc. 102, 6687 (1980)
- [416] R. Schulz, A. Schweig, K. Hartke und J. Köster, J. Am. Chem. Soc. 105, 4519 (1983)
- [417] A. Krebs, H. Colberg, U. Höpfner, H. Kimling und J. Odenthal, Heterocycles 12, 1153 (1979)
- [418] N. Jacobsen, P. de Mayo und A. W. Weedon, Nouv. J. Chem. 2, 331 (1978)
- [419] R. B. Boar, D. W. Hawkins, J. F. McGhie, S. C. Misra, D. H. R. Barton, M. F. C. Ladd und D. C. Povey, Chem. Commun. 1975, 756
- [420] M. Breitenstein, R. Schulz und A. Schweig, J. Org. Chem. 47, 1979 (1982); P. de Mayo, A. C. Weedon und G. S. Wong, J. Org. Chem. 44, 1977 (1979)
- [421] B. Köpke und J. Voss, J. Chem. Res. 1982, 314
- [422] W. Küsters und P. de Mayo, J. Am. Chem. Soc. 96, 3502 (1974), *ibid.* 95, 2383 (1973)
- [423] S. Wawzonek und S. M. Heilmann, J. Org. Chem. 39, 511 (1974)
- [424] Y. Kobayashi, J. Kumadaki, A. Oshawa und H. Hamana, Tetrahedron Lett. 17, 3715 (1976)
- [425] E. E. Nunn und R. N. Warrenner, Chem. Commun. 1972, 818
- [426] R. Appel und V. Barth, Tetrahedron Lett. 21, 1923 (1980)
- [427] C. Charrier, F. Mathey, F. Robert und Y. Jeannin, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1984, 1707
- [428] F. G. Mann und M. J. Pragnell, J. Chem. Soc. 1966, 916
- [429] A. H. Cowley und K. E. Hill, Inorg. Chem. 12, 1446 (1973)
- [430] R. G. Cavell und I. G. Phillips, X. ICPC, Bonn 1986, (Ph₃P)₂Pd wird als Metallkomplex in den Ring eingebaut
- [431] K. Issleib und W. Seidel, Chem. Ber. 92, 2681 (1959)
- [432] H. Nöth und H. J. Vetter, Chem. Ber. 94, 1505 (1961)

- [433] L. Maier, *Helv. Chim. Acta* 45, 2381 (1962)
- [434] B. Becker, W. Becker und G. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 519, 31 (1984)
- [435] G. Becker, W. Becker und G. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 518, 21 (1984)
- [436] Die Röntgenstrukturuntersuchung wurde von Dr. G. Müller vom Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Universität München durchgeführt
- [437] M. Traettenberg und E. B. Frantsen, *J. Mol. Struct.* 26, 69 (1975)
- [438] J. P. Wheatley, *J. Chem. Soc.* 1960, 523
- [439] A. Vos und E. H. Wiebenga, *Acta Crystallogr.* 8, 217 (1955); S. Van Houten und E. H. Wiebenga, *Acta Crystallogr.* 10, 156 (1957)
- [440] D. Troy, J. Galy und J. P. Legros, *Acta Crystallogr.* 36b, 398 (1980); D. Troy, J. P. Legros und G. P. McQuillan, *Inorg. Chim. Acta* 58, 217 (1982); A. J. Blake, R. A. Howie und G. P. McQuillan, *Acta Crystallogr.* 37b, 966 (1981)
- [441] S. Kleeman, E. Fluck und W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 475, 137 (1981)
- [442] D. R. Lide jr., D. E. Mann, *J. Chem. Phys.* 28, 572 (1958); D. R. Lide jr., *J. Chem. Phys.* 27, 343 (1957)
- [443] *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, The Chem. Soc. Spec. Public. 18 London, 1965
- [444] J. L. Hencher, Q. Shen und D. G. Tuck, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 899 (1976)
- [445] Ivar Ugi, *Isonitrile Chemistry in Organic Chemistry* 20, Academic Press, New York, London 1971
- [446] R. R. Holmes, R. O. Day, V. Chandrasekhar und J. M. Holmes, *Inorg. Chem.* 24, 2009 (1985)

- [447] J. J. Daly und F. Sanz, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1974, 205
- [448] R. Krebs, D. Schomburg und H. Schmutzler, Z. Naturforsch. 40b, 282 (1983); G. Klebe, K. Hensen und H. Fuess, Chem. Ber. 116, 3125 (1983); R. Appel, F. Knoll und I. Ruppert, Angew. Chem. 93, 771 (1981), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, 731 (1981)
- [449] M. Baudler und A. Zarkadas, Chem. Ber. 104, 3519 (1971)
- [450] J. Schraml und J. Bellama in Determination of Organic Structures by Physical Methods 6, Academic Press, New York, 1976
- [451] S. Radock, E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin und W. J. Savage, J. Chem. Soc., Dalton. Trans. 1976, 1661
- [452] T. N. Mitchell, J. Organomet. Chem. 255, 279 (1983)
- [453] G. A. Olah und R. J. Hunadi, J. Am. Chem. Soc. 102, 6989 (1980)
- [454] P. J. Smith und A. P. Tupclauskas, Ann. Rep. on NMR-Spectroscopy 8, 1978
- [455] R. K. Harris, J. D. Kennedy und W. McFarlane, NMR and the Periodic Table, Academic Press, London, New York, 1978
- [456] W. McFarlane und J. A. Nash, Chem. Commun. 1969, 913 dort ist angegeben für $J_{\text{PSi}} = 21.5 \text{ Hz}$
- [457] R. Appel und K. Geisler, J. Organomet. Chem. 112, 61 (1976)
- [458] G. Fritz und G. Pappenburg, Naturwissenschaften 49, 449 (1962)
- [459] C. M. Smit, F. M. Lock und F. Bickelhaupt, Tetrahedron Lett. 28, 3011 (1974)

- [460] M. Baudler und G. Kupprat, Z. Anorg. Allg. Chem. 533 146 (1986)
- [461] M. Baudler und A. Zarkadas, Chem. Ber. 106, 3970 (1973)
- [462] M. Baudler, M. Hallab, A. Zarkadas und E. Tolls, Chem. Ber. 106, 3962 (1973), idem Chem. Ber. 106 3970 (1973)
- [463] M. Yoshifuji, K. Toyota, K. Shibayama und N. Inamoto, Tetrahedron Lett. 25, 1809 (1984)
- [464] H. Günther, NMR-Spektroskopie, 2. Auflage, G. Thieme, Stuttgart, New York, 1983
- [465] H. Schumann und R. Fischer, J. Organomet. Chem. 88 C 13 (1975)
- [466] R. Blachnik, Z. Naturforsch. Teil B 39, 778 (1984)
- [467] W. Krause und H. Falius, Z. Anorg. Allg. Chem. 496, 80 (1983)
- [468] M. Di Vaira, M. Peruzzini und F. Stopponi, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1985, 291
- [469] C. A. Ghilardi, S. Midollini und A. Orlandini, Angew. Chem. 95, 800 (1983), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22, 790 (1983)
- [470] H. Behrens und L. Huber, Chem. Ber. 93, 921 (1960)
- [471] E. Fluck und H. Binder, Z. Anorg. Allg. Chem. 359, 102 (1968)
- [472] K. Moedritzer und J. R. Van Wazer, J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 683 (1963)
- [473] Prof. Dr. H. Falius, pers. Mitteilung
- [474] F. Ephraim und R. Stein, Ber. 44, 3405 (1911)
- [475] F. Seel und G. Zindler, Z. Anorg. Allg. Chem. 470, 167 (1980)

- [476] B. W. Tattershall, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1985, 1707
- [477] G. Fritz, J. Härer und K. H. Scheider, Z. Anorg. Allg. Chem. 487, 44 (1982)
- [478] D. Weber, G. Heckmann und E. Fluck, Z. Naturforsch. Teil B 31, 81 (1976)
- [479] P. N. Kapoor und L. M. Venanzi, Helv. Chim. Acta 60, 2824 (1977)
- [480] H. H. Sisler und S. F. Spangenberg, Inorg. Chem. 8, 1004 (1969), dort ist für $(\text{Ph}_2\text{PNMe})_2$ angegeben: $\delta^{31}\text{P} = 62.5$; D. F. Clemens und H. H. Sisler, Inorg. Chem. 4, 1222 (1980), dort ist für $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}$ angegeben: $\delta^{31}\text{P} = 72$, R = Me; $\delta = 61$, R = Et.

Bisherige Veröffentlichungen:

- 1) Cyanidabbau von $(\text{PhP})_5$: Bildung, Struktur und Reaktionen des Phenyl-cyanphosphidions

A. Schmidpeter, K.-H. Zirzow, G. Burget, G. Huttner und I. Jibril, Chem. Ber. 117, 1695 (1984)

- 2) Dioxide C-aminosubstituierter Phosphaalkene und Phosphaallyl-Kationen

A. Schmidpeter, K.-H. Zirzow, A. Willhalm, J. M. Holmes, R. O. Day und R. R. Holmes, Angew. Chem. 98, 471 (1986); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 25, 457 (1986)

- 3) Phosphinocyclopentadienid via Cyclopentadienylphosphid

A. Schmidpeter und K.-H. Zirzow, Z. Naturforsch., im Druck

- 4) Dialkylamino-phenyldi- und triphosphide aus dem $(\text{PhP})_5$ -Abbau mit Amidin

K.-H. Zirzow und A. Schmidpeter, Z. Naturforsch., im Druck

- 5) Alkali-silyl- und -stannylphosphide aus dem nucleophilen Abbau von $(\text{PhP})_5$ und P_4

A. Schmidpeter, K.-H. Zirzow und G. Burget, in Vorbereitung

- 6) $\text{Ph}_2\text{P}_2\text{Se}_4^{2-}$: Demonstration eines $\text{AA}'\text{X}$ -Spinsystems

A. Schmidpeter und K.-H. Zirzow, in Vorbereitung

Konferenzbeiträge:

- 7) Der nucleophile Abbau von P_4 und $(\text{PhP})_5$ und was sich darauf aufbauen läßt

Leopoldina-Symposium, Halle 1985

A. Schmidpeter, G. Burget und K.-H. Zirzow, Nova Acta Leopoldina 59, 69 (1985)

8) Molecular Structure of Phosphinidene Phosphates

X. ICPC, Bonn 1986

D. Weber, G. Burget, K.-H. Zirzow, H. G. von Schnering und

A. Schmidpeter

Phosphorus and Sulfur, im Druck

Lebenslauf

Karl-Heinz Zirzow

geboren am 18.2.1955 in Nürnberg

Eltern: Alfred Zirzow, Tischler und Gunda Zirzow,
geborene Renner

Schulbildung

1961 - 1965	Volksschule, Nürnberg
1966 - 1974	Willstätter-Gymnasium, Nürnberg
1974	Abitur

Wehrdienst

1974 - 1975	Ausbildung zum Sprechfunker (russisch)
-------------	--

Studium

WS 75/76 - WS 78/79	Chemie/Diplom an der Friedrich-Alexander-Universität, Erlangen-Nürnberg
Juli 1978	Vordiplom
SS 1979	Wechsel an die Ludwig-Maximilians-Universität, München
Juli 1981	Diplom-Hauptprüfung
1981 - 1982	Anfertigung der Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. A. Schmidpeter
seit 1982	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie der Universität München

